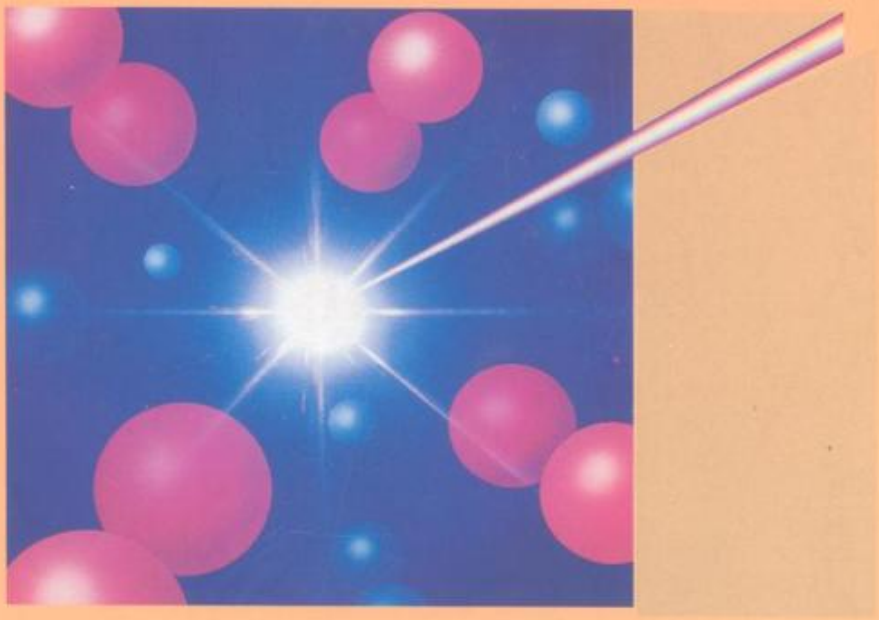
BÙI CHƯƠNG

HOÁ LÝ POLYME



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

27.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

BÙI CHƯƠNG

HOÁ LÝ POLYME

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI
27.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Mã số: 615-2006/CXB/03-74/BKHN

27.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

MỤC LỤC

Lời nói đầu **5**
Lời giới thiệu **6**
Mở đầu **8**

Chương I. Trạng thái vật lý và trạng thái pha **11**
1.1. Đặc điểm của tính chất vật lý của polyme 11
1.1.1. Độ mềm dẻo của đại phân tử *13*
1.1.2. Đặc điểm chuyển động nhiệt của phân tử polyme. Khái niệm về đoạn *19*
1.1.3. Các yếu tố xác định độ mềm dẻo của đại phân tử *23*
1.2. Trạng thái pha của polyme 26
1.3. Trạng thái vật lý của polyme vô định hình 29
1.3.1. Hiện tượng hồi phục các tính chất cơ học của polyme *37*
1.3.2. Hiện tượng hồi phục khi lực tác dụng theo chu kỳ *43*
1.3.3. Các phương pháp xác định trạng thái vật lý của polyme *50*
1.3.4. Trạng thái thuỷ tinh của polyme *63*
1.3.5. Trạng thái chảy nhớt của polyme *72*
1.3.6. Định luật chảy của polyme ở thể nóng chảy *84*
1.3.7. Các mô hình cơ học của polyme *88*
1.4. Polyme tinh thể 95
1.4.1. Tính chất của polyme tinh thể *99*
1.4.2. Động học kết tinh polyme *103*
1.4.3. Tính chất cơ học của polyme tinh thể *105*
1.4.4. Tính chất cơ nhiệt của polyme tinh thể *109*
1.5. Polyme định hướng 111

Chương II. Dung dịch polyme **114**
2.1. Tính chất của dung dịch polyme 114
2.1.1. Các yếu tố quyết định sự trương và hoà tan polyme *117*
2.1.2. Tập hợp trong dung dịch polyme *119*
2.2. Nhiệt động học dung dịch polyme 120
2.2.1. Áp suất hơi trên dung dịch polyme. Áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme *122*
2.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt động học hoà tan polyme *131*
2.3. Lý thuyết dung dịch polyme 136
2.4. Dung dịch polyme đậm đặc 143
2.5. Phương pháp xác định hình dạng và kích thước đại phân tử 151
2.5.1. Xác định khối lượng phân tử polyme theo áp suất thẩm thấu của dung dịch *153*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

2.5.2. Xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp tán xạ ánh sáng *155*
2.5.3. Xác định khối lượng phân tử bằng cách đo độ nhớt *157*
2.5.4. Xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp li tâm siêu tốc *161*
2.5.5. Tách các polyme thành các phân đoạn và đường phân bố theo khối lượng phân tử *162*
2.5.6. Các phương pháp xác định hình dạng đại phân tử *163*
Chương III. Tính chất kết dính và độ bền liên kết dán của polyme **167**
3.1. Cơ sở hoá lý của sự kết dính 167
3.1.1. Sơ lược các lý thuyết về kết dính *167*
3.1.2. Sự hình thành liên kết dán *171*
3.2. Đặc điểm phá huỷ liên kết dán 178
3.2.1. Đặc điểm phá huỷ liên kết dán *178*
3.2.2. Hiệu ứng kích thước trong liên kết dán *181*
3.3. Các phương pháp dự đoán và thử nghiệm độ bền liên kết dán 182
3.3.1. Dự đoán độ bền liên kết dán *182*
3.3.2. Thử nghiệm độ bền liên kết dán *188*
Chương IV. Tính chất sử dụng của polyme **193**
4.1. Độ bền 194
4.1.1. Động học quá trình phá huỷ polyme *196*
4.1.2. Cơ chế phá huỷ polyme. Thuyết dao động không bình ổn của độ bền *202*
4.1.3. Ảnh hưởng của các yếu tố cấu trúc và công nghệ tới độ bền . *204*
4.1.4. Ảnh hưởng của điều kiện sử dụng *215*
4.2. Tính chất biến dạng 218
4.2.1. Độ ổn định kích thước hình học của sản phẩm khi sử dụng *218*
4.2.2. Độ biến dạng của thành phần polyme trong chất dẻo *219*
4.2.3. Biến dạng không thuận nghịch *227*
4.3. Tính chất điện 231
4.3.1. Các tính chất cách điện của chất dẻo *232*
4.3.2. Độ dẫn điện *240*
4.4. Ma sát và mài mòn 244
4.4.1. Bản chất sự cọ xát của polyme *244*
4.4.2. Ảnh hưởng của tốc độ trượt và nhiệt độ đến ma sát *248*
4.4.3. Sự mài mòn *252*
4.5. Độ thẩm thấu khí 253
4.5.1. Cơ chế sự thẩm thấu khí của polyme *254*
4.5.2. Ảnh hưởng của cấu tạo polyme đến độ thẩm thấu khí *256*
4.5.3. Ảnh hưởng của các cấu tử khác (không phải polyme) đến độ thẩm thấu khí *261*
4.6. Các tính chất vệ sinh – an toàn thực phẩm 263
Tài liệu tham khảo **268**
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá lý polyme là một môn cơ sở quan trọng đối với ngành công nghệ vật liệu polyme. Môn học này đã được đưa vào chương trình đại học ở Việt Nam từ rất sớm (đầu những năm 1960). Tuy nhiên, do nhiều lý do khách quan, các tài liệu tiếng Việt phục vụ cho môn học này trong một thời gian dài chỉ được in ấn trong một số trường đại học dưới dạng lưu hành nội bộ. Tài liệu duy nhất được phổ biến rộng rãi hiện nay là cuốn *Hoá lý polyme* (tác giả Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Hữu Niếu) do Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh phát hành năm 2004 trên cơ sở tài liệu *Hoá lý polyme* do Trường Đại học Bách khoa Hà Nội xuất bản năm 1970. Vì vậy, nhu cầu về một tài liệu tiếng Việt trình bày các vấn đề trong lĩnh vực này là rất lớn.

Vì những lý do trên, trên cơ sở tham khảo ý kiến các tác giả trước đây cũng như dựa trên kinh nghiệm nhiều năm giảng dạy tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, chúng tôi mạnh dạn biên soạn cuốn sách này nhằm trang bị các kiến thức cơ bản về tính chất hoá lý của vật liệu polyme cho các sinh viên, học viên cao học và nghiên cứu sinh đang theo học ngành công nghệ vật liệu polyme. Cuốn sách này cũng có thể dùng cho các kỹ sư, cán bộ nghiên cứu đang làm việc trong các lĩnh vực liên quan đến gia công và sử dụng vật liệu polyme. Nó cũng có ích cho những bạn đọc quan tâm đến loại vật liệu này.

Trong quá trình biên soạn, cuốn sách chắc chắn còn nhiều thiếu sót. Vì vậy, chúng tôi xin chân thành cảm ơn mọi ý kiến đóng góp nhằm làm cho nội dung cuốn sách được càng hoàn thiện hơn. Chúng tôi cũng bày tỏ lòng biết ơn đối với GS. TSKH Trần Vĩnh Diệu là người có nhiều ý kiến hướng dẫn trong quá trình xây dựng đề cương và biên soạn cuốn sách này. Nhân dịp này chúng tôi xin cảm ơn các đồng nghiệp tại Trung tâm nghiên cứu Vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã giúp đỡ để bản thảo cuốn sách được hoàn thành.

TÁC GIẢ

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

LỜI GIỚI THIỆU

Vật liệu có tầm quan trọng đặc biệt đối với sự phát triển bền vững của mỗi quốc gia. Cùng với vật liệu kim loại và vô cơ – silicat, vật liệu polyme là loại vật liệu được ứng dụng hết sức rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, từ hàng không – vũ trụ cho đến sinh hoạt hàng ngày.

Muốn biến đổi vật liệu polyme thành sản phẩm có khả năng sử dụng tốt, bắt buộc phải có thông tin đầy đủ về loại vật liệu polyme đó và kiến thức về hoá lý polyme là không thể thiếu vì có đặc thù riêng và liên quan nhất định đến hoá học, vật lý và cơ học vật liệu polyme.

Môn học Hoá lý polyme được đưa vào giảng dạy cho sinh viên năm cuối thuộc chuyên ngành vật liệu polyme của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội từ năm 1963, không muộn hơn so với các trường đại học ở các nước phát triển thời đó.

Lần đầu tiên, giáo trình *Hoá lý polyme* do các tác giả Trần Vĩnh Diệu và Nguyễn Hữu Niếu biên soạn được xuất bản tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội vào năm 1970 với kỹ thuật in lạc hậu, chỉ với mục đích lưu hành nội bộ, song sau năm 1975 cũng đã có mặt tại Thư viện Thành phố Hồ Chí Minh.

Trên cơ sở giáo trình hoá lý polyme xuất bản lần đầu tiên nói trên, các tác giả đã biên soạn lại và cuốn sách đã được Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh phát hành vào năm 2004.

Trước yêu cầu cấp bách của việc nâng cao chất lượng đào tạo đại học và sau đại học, cũng như nhu cầu nâng cao kiến thức của kỹ sư làm việc trong lĩnh vực vật liệu polyme (chất dẻo, cao su, sơn, keo dán, polyme compozit), PGS.TS. Bùi Chương với 15 năm giảng dạy môn học Hoá lý polyme tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, đã giành nhiều công sức để viết cuốn sách *Hoá lý polyme* này.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Cuốn sách có những ưu điểm sau:

– Đã tham khảo các tài liệu mang tính nền móng của một số tác giả nước ngoài nổi tiếng trong lĩnh vực hoá lý polyme.

– Bố cục hợp lý và có điều chỉnh nội dung từng phần cho hợp lý, thí dụ, phần II: "Dung dịch polyme" cho phù hợp với thực tế của nước ta hiện nay và trong những năm tới là tập trung vào gia công chất dẻo và cao su.

– Biên soạn mới phần III: "Tính chất kết dính và độ bền liên kết dán của polyme" và phần IV: "Tính chất sử dụng của polyme".

– Cuốn sách *Hoá lý polyme* của tác giả Bùi Chương hết sức cần thiết cho sinh viên, học viên cao học và nghiên cứu sinh cũng như các đối tượng khác quan tâm.

Xin trân trọng giới thiệu với bạn đọc.

GS.TSKH Trần Vĩnh Diệu

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

MỞ ĐẦU

Trong thời đại chúng ta, vật liệu polyme đang được ứng dụng ngày càng rộng rãi. Không thể nói đến sự phát triển của các lĩnh vực kỹ thuật hiện đại cũng như cuộc sống hàng ngày nếu không liên tục tạo ra những polyme mới và biến tính những polyme sẵn có để cuối cùng những polyme đó có khả năng làm việc trong khoảng nhiệt độ rộng, có độ bền cơ học cao, cách nhiệt tốt, chịu được hoá chất và các điều kiện môi trường khác.

Tuy nhiên, việc tìm kiếm và tạo ra các polyme mới với các tính chất nâng cao, cũng như tổ chức sản xuất lớn các đại diện quen thuộc của chúng như cao su, polyetylen, polyamit, polyeste,... mới chỉ là một mặt của vấn đề sử dụng polyme. Mặt thứ hai là từ những polyme đã tổng hợp chế tạo ra các sản phẩm. Chính điều này xác định mục đích cuối cùng cũng như sự cần thiết của ngành công nghiệp polyme.

Việc giải quyết các vấn đề liên quan đến gia công sản phẩm polyme cũng như tạo ra các quy trình tương ứng có hiệu quả cao đòi hỏi sự hiểu biết các định luật cơ bản của vật lý và hoá lý polyme, hiểu biết các tính chất vật lý và hoá lý của chúng trong khoảng nhiệt độ rộng và các tác động môi trường khác nhau. Sự lựa chọn điều kiện sử dụng tối ưu các sản phẩm polyme cũng quan hệ đến tính chất vật lý và sự phụ thuộc của chúng vào nhiều yếu tố. Mặt khác, những người làm công tác tổng hợp polyme cũng sử dụng các phương pháp vật lý và hoá lý để nghiên cứu các tính chất polyme như cấu tạo và cấu trúc đại phân tử, khối lượng phân tử,... Như vậy khoa học vật lý và hoá lý polyme gắn bó chặt chẽ với thực tế, có ảnh hưởng trực tiếp đến công nghiệp sản xuất và gia công polyme. Đồng thời nó cũng liên quan chặt chẽ với hoá học polyme và khoa học vật lý – hoá lý nói chung. Chính lịch sử phát triển của khoa học về polyme đã minh hoạ rõ ràng cho sự liên hệ này giữa hoá học và vật lý polyme.

Mặc dù đã được biết đến từ lâu polyme chỉ mới được nghiên cứu một cách toàn diện và có hệ thống từ khoảng những năm 20 – 30 của thế kỷ XX.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Những khái niệm lý thuyết thời kỳ đó, được gọi là "lý thuyết của các khối (bloc) nhỏ", sau này đã tỏ ra không đúng. Theo lý thuyết trên, polyme bao gồm các phân tử nhỏ được liên kết bởi các lực không hoá trị thành các mixen (tập hợp các phân tử). Dung dịch polyme trong các chất lỏng được coi là hệ keo ưa nước, nghĩa là hệ thống gồm các mexen lơ lửng trong chất lỏng. Độ ổn định cao của dung dịch polyme được giải thích bởi độ xonvat hoá tốt của chất lỏng đối với các mexen. Các luận điểm trên ít nhiều đều dựa trên các sai lầm lý thuyết hoặc thực nghiệm; chúng cũng dựa trên các đặc điểm tính chất của polyme, ví dụ dung dịch polyme không tuân theo các định luật phổ biến như định luật Vant Hoff và Taun.

Người đặt nền móng cho khái niệm cơ bản hoàn toàn mới về polyme là G.Staudinger. Theo khái niệm này polyme là những chất cấu tạo từ các phân tử có khối lượng cực kỳ lớn. Các phân tử này được xây dựng từ những phân tử nhỏ nối với nhau bằng các liên kết hoá trị. Staudinger đã nghiên cứu tỉ mỉ sự trùng hợp oxytetylen, styren và fomandehyt. Lần đầu tiên ông đã chỉ ra rằng phản ứng trùng hợp là sự kết hợp các phân tử lưỡng chức thành đại phân tử mạch dài. Ông cũng là người đầu tiên đưa ra khái niệm hệ số trùng hợp, tổng hợp một loạt đồng đẳng polyme và xác định khả năng tham gia phản ứng biến đổi tương tự của chúng.

Bên cạnh các công trình của Staudinger, các nhà khoa học khác cũng đóng góp phần to lớn trong việc phát triển khoa học về polyme. Ví dụ S.V.Lebedev đã đề xuất phương pháp công nghiệp để trùng hợp các monome họ dien, hoặc Carothez với các nghiên cứu về phản ứng trùng ngưng.

Hiện nay vật lý polyme cũng được phát triển mạnh mẽ. Điều này được thể hiện bởi sự ra đời của các phương pháp xác định khối lượng phân tử polyme (thẩm thấu, tán xạ ánh sáng, li tâm siêu tốc). Các khái niệm về dung dịch polyme như một hệ keo ưa nước đã bị bác bỏ hoàn toàn. Đó là nhờ áp dụng các ý tưởng của vật lý tiên tiến trong nghiên cứu polyme. Trong vấn đề này, công trình của các nhà bác học Nga (V.A.Carghin, C.I.A.Phrenkel, P.V.Cozlov, G.L.Slonimski, A.A.Tager,...) đóng một vai trò quan trọng.

Một giai đoạn quan trọng phát triển vật lý polyme là sự hình thành thuyết động học đàn hồi của polyme (cơ học thống kê của một đại phân tử riêng rẽ) của Mark và Kun, nhiệt động học thống kê dung dịch polyme của Flory và Haghin. Những thuyết này cùng các thành tựu của hoá học và vật lý

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

polyme đã dẫn đến thắng lợi hoàn toàn của các khái niệm mới trong khoa học về polyme trong những năm 40 của thế kỷ XX.

Thắng lợi của những tư tưởng mới trong hoá học và vật lý polyme cho thấy polyme là một đối tượng nghiên cứu mới về chất đối với cả hoá học và vật lý. Sự khác biệt này thể hiện trước hết ở những tính chất đặc biệt mà chỉ polyme mới có.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Chương I

TRẠNG THÁI VẬT LÝ VÀ TRẠNG THÁI PHA

1.1. ĐẶC ĐIỂM CỦA TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA POLYME

Các tính chất vật lý của polyme có các đặc điểm sau:

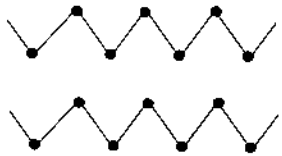
1. Polyme đồng thời có các tính chất của vật thể rắn và lỏng. Đặc điểm này của polyme thể hiện rất rộng rãi và có thể minh hoạ bằng các ví dụ sau.

Nếu đặt vào mẫu polyme mạch thẳng một ngoại lực đủ gây ra sự chảy nhớt thì sau khi thiết lập chế độ chảy ổn định ta có thể xác định độ nhớt. Trong trường hợp này độ nhớt rất lớn, đôi khi đạt tới $\sim 10^{11} - 10^{12}$Pa.s tức là gần với độ nhớt của chất rắn. Bản thân polyme ban đầu trong trạng thái không tải cũng giống vật thể rắn, chẳng hạn như có thể bảo toàn hình dạng lâu vô thời hạn.

Tuy nhiên cũng với polyme đó nếu xác định độ nhớt bằng phương pháp khác, ví dụ phương pháp khuếch tán các phân tử nhỏ vào polyme thì độ nhớt có thể thấp hơn rất nhiều, thường là cùng một bậc với chất lỏng thông thường.

Một ví dụ khác là sợi hoặc màng của polyme mạch cacbon định hướng được kéo căng. Sự sắp xếp các nguyên tử và phân tử như hình 1.1. sẽ dẫn đến hiện tượng bất đẳng hướng về tính chất dọc và ngang trục sợi (trục kéo). Thực vậy, dọc theo sợi hệ số nở dài cũng xấp xỉ cùng bậc với kim cương. Đó là vì khoảng cách nguyên tử trong kim cương và dọc theo mạch đại phân tử là như nhau (1,54Å). Trong khi đó, theo hướng vuông góc với trục sợi, polyizobutylen có hệ số nở dài xấp xỉ chất lỏng hữu cơ như octan.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.1. *Mô hình phân tử polyme mạch cacbon.*

● – nguyên tử các bon; các mạch nhánh không được biểu hiện.

2. Đặc điểm thứ hai là độ nhớt rất cao của dung dịch, dù là dung dịch rất loãng, so với độ nhớt của dung môi ban đầu. Dung dịch polyme nồng độ dưới 10% có thể có độ nhớt cao hơn dung môi ban đầu tới 10 – 100 lần. Ví dụ dung dịch 1% cao su tự nhiên trong benzen có độ nhớt lớn hơn benzen 18 lần.

3. Khả năng polyme trương lên trong khi hoà tan. Trong quá trình hoà tan chất thấp phân tử, các phân tử dung môi và chất hoà tan khuếch tán vào nhau. Ngược lại, khi hoà tan polyme, trong giai đoạn đầu chỉ có quá trình khuếch tán một chiều: polyme hút vào mình một thể tích dung môi lớn hơn thể tích bản thân nó vài lần và trương lên rồi sau đó mới bắt đầu tạo thành dung dịch, tức là quá trình hình thành hệ thống với các phân tử polyme phân bố trong dung môi.

4. Khả năng thể hiện rất mạnh tính bất đẳng hướng của tính chất. Khả năng này thể hiện rõ nhất trong quá trình tạo sợi và tạo màng trong các điều kiện đẳng nhiệt và thường là không có dung môi. Các hợp chất thấp phân tử trong những điều kiện như vậy không thể tạo sợi và màng được.

Tất cả các tính chất đặc biệt của polyme đều liên quan đến đặc điểm cấu tạo phân tử của nó – sự tồn tại các phân tử mạch dài.

Hiện nay có rất nhiều phương pháp chứng minh và cho phép khẳng định sự có mặt của phân tử mạch dài trong polyme. Phương pháp chụp Rontgen (từ màng polyme kéo căng) cho phép nhận được các thông tin chi tiết nhất về toàn bộ hình học phân tử: về sự sắp xếp tương đối và khoảng cách giữa các hạt nhân, thậm chí cả về cấu trúc lớp vỏ điện tử của phân tử. Mô hình biểu thị các đoạn phân tử trên hình 1.1 chính là được xây dựng theo các dữ kiện của ảnh chụp Rontgen. Các nghiên cứu bằng hiển vi điện tử trong nhiều trường hợp cho phép quan sát trực tiếp các đoạn đại phân tử riêng rẽ và xác định kích thước của chúng. Việc chứng minh cấu trúc dại

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

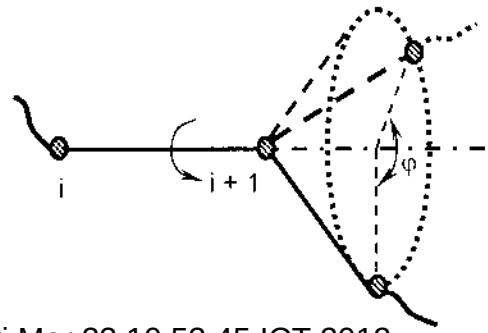
phân tử bằng phương pháp hoá học dựa trên sự xác định hàm lượng các nhóm chức ở cuối phân tử. Hàm lượng này dần dần giảm xuống khi độ dài mạch phân tử tăng lên. Độ nhớt cao của polyme cũng có thể là điều khẳng định cấu trúc mạch dài của phân tử polyme. Trong rất nhiều dãy đồng đẳng đã biết, luôn quan sát thấy sự tăng dần độ nhớt theo khối lượng phân tử. Độ nhớt cao của polyme, tới $10^{11} - 10^{12}$Pa.s, khẳng định sự tồn tại của các phân tử có khối lượng phân tử và kích thước lớn.

Tất cả các đặc điểm về tính chất nói trên đều liên quan đến một đặc điểm rất quan trọng của cấu tạo phân tử polyme – đó là độ mềm dẻo của đại phân tử.

1.1.1. Độ mềm dẻo của đại phân tử

Hãy coi như có một phân tử polyme riêng biệt, ví dụ polyizobutylen. Để dễ tính toán, ta coi khối lượng phân tử của nó là $5,6.10^6$ (giá trị này hoàn toàn thực tế). Phân tử đó cấu tạo từ các mắt xích liên tiếp với khối lượng từng mắt xích là 56. Như vậy, trong phân tử có cả thảy 10^5 mắt xích với độ dài từng mắt là 1,54Å. Độ dài của cả phân tử là $1,54Å.10^5 \simeq 15\mu$. Trong khi đó bề dày của phân tử không quá 5Å, nghĩa là tỷ số giữa chiều dài và bề dày là 30.000. Hiển nhiên là một phân tử với tỷ lệ các kích thước như vậy sẽ có độ mềm dẻo rất lớn. Vấn đề là độ mềm dẻo đó được thực hiện bằng yếu tố nào?

Ta biết rằng góc liên kết C – C là cố định và bằng $109^0 28'$. Do đó độ mềm dẻo của mạch không thể thực hiện được bằng cách thay đổi góc hoá trị giữa các liên kết của mạch chính. Vì vậy để hiểu độ mềm dẻo của mạch phân tử cần xét mạch đó như một chuỗi các nguyên tử cacbon nối nhau bằng liên kết σ. Liên kết này cho phép các nguyên tử nối nhau quay tự do quanh trục liên kết mà không thay đổi năng lượng liên kết.



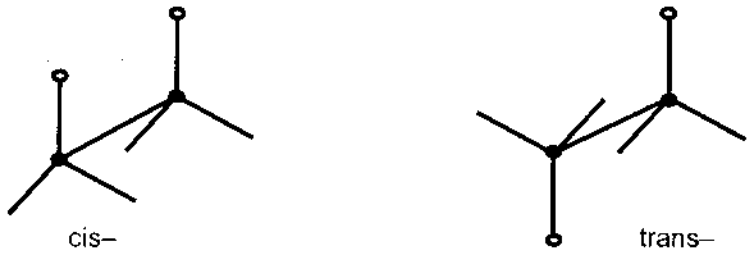
***Hình 1.2**. Sự thay đổi hình dạng đại phân tử polyme mạch cacbon khi quay quanh trục liên kết 2 nguyên tử i và i + 1.*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Nếu biểu diễn đại phân tử mạch cacbon như hình 1.2 (không vẽ các mạch nhánh) thì có thể thấy rằng sự quay xung quanh trục liên kết 2 nguyên tử i và i + 1 dẫn đến sự thay đổi rất lớn vị trí tương đối của các đoạn phân tử. Góc quay φ càng lớn thì sự thay đổi hình dạng phân tử càng nhiều.

Như vậy, độ mềm dẻo của mạch polyme được thực hiện bởi khả năng quay quanh trục các liên kết tạo thành mạch chính của đại phân tử.

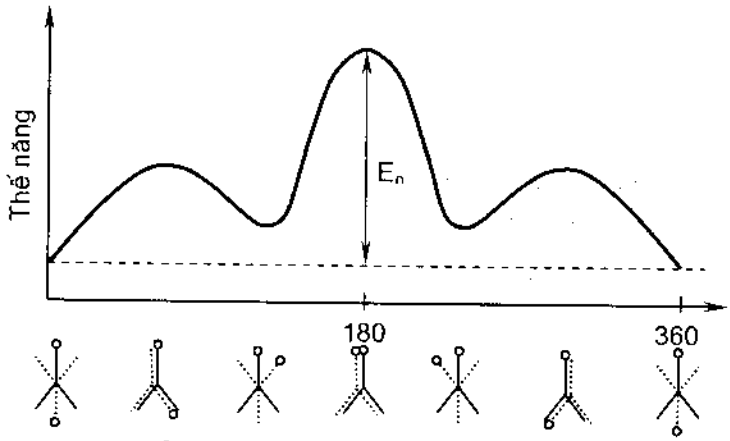
Tuy nhiên, cần thấy rằng sự quay như vậy không phải hoàn toàn tự do. Nó thường bị cản trở bởi tương tác của các nhóm thế gắn với các nguyên tử thực hiện sự quay. Để làm rõ điều này có thể xét các phân tử 1,2–dicloetan (Hình 1.3), năng lượng của nó thay đổi tuỳ thuộc vào vị trí tương đối của các nguyên tử clo và hydro so với liên kết C – C (Hình 1.4).



Hình 1.3. *Dạng cis– và trans– của phân tử 1,2–dicloetan.*

o – nguyên tử clo; • – nguyên tử cacbon.

Trong hai dạng không gian của phân tử này, dạng cis– có năng lượng lớn nhất và dạng trans có năng lượng nhỏ nhất.



Hình 1.4. *Sự thay đổi năng lượng của 1,2–dicloetan khi một phần phân tử quay so với phần kia. Phía dưới là các hình chiếu phân tử ứng với các góc quay φ.*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

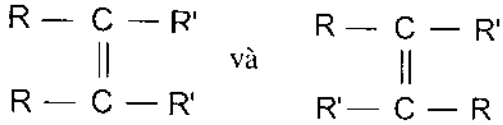
Sự khác biệt về thế năng giữa hai dạng không gian của phân tử 1,2–dicloetan là do tương tác của các nhóm thế tạo ra, ở đây là các nguyên tử clo và hydro. Chính sự khác biệt này quyết định việc chuyển từ dạng này sang dạng khác có dễ dàng không.

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

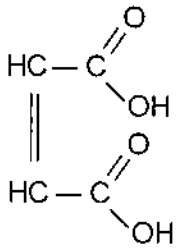
Cần thấy rằng đối với đa số các hợp chất hữu cơ, năng lượng quay xung quanh liên kết C – C không lớn lắm, chỉ vào khoảng 2÷5 KCal/mol tuỳ thuộc vào nhóm thế. Giá trị năng lượng này dễ dàng nhận được trong quá trình chuyển động nhiệt, vì vậy việc chuyển từ vị trí không gian này sang vị trí khác xảy ra với tốc độ cao (khoảng $10^{10}s^{-1}$). Do đó, tách riêng các dạng không gian (ví dụ của 1,2–dicloetan) là không thể được, mặc dù sự tồn tại của chúng đã được chứng minh bằng quang phổ.

Vị trí tương đối của các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử có thể thay đổi được mà không có sự phá vỡ các liên kết hoá học, gọi là hình thái sắp xếp của phân tử. Dạng cis– và trans– của 1,2–dicloetan là 2 hình thái sắp xếp khác nhau của phân tử.

Nếu như giữa hai nguyên tử cacbon trong hợp chất hữu cơ có liên kết đôi, trong đó một liên kết σ và một liên kết π thì các mặt phẳng của hai liên kết này vuông góc với nhau. Điều này loại trừ khả năng một phần phân tử quay tương đối với phần kia xung quanh liên kết đôi mà không làm đứt nó. Như vậy vị trí của 4 nhóm thế vào các nguyên tử cacbon ở nối đôi sẽ được cố định, nghĩa là các đồng phân cis– và trans– sẽ cố định. Ta có thể thấy rõ điều đó ở các hợp chất hữu cơ có dạng:

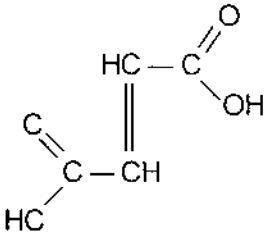


Ví dụ các axit maleic (dạng cis–):



127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

và axit fumaric (dạng trans–):

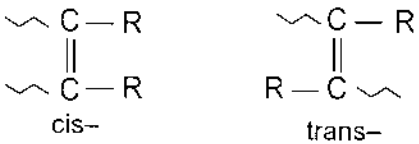


là những đồng phân cấu tạo bền vững của axit 1,2 etylen–dicacboxylic.

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

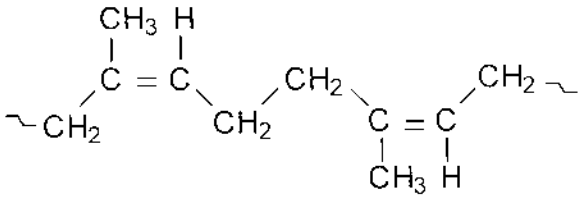
Độ bền vững của các hình thái cấu tạo không có nghĩa là chúng không thể chuyển từ hình thái này sang hình thái khác. Việc chuyển qua lại như vậy có thể xảy ra khi liên kết hoá học tạm thời bị phá vỡ, một phần phân tử quay quanh trục liên kết đơn còn lại và sau đó liên kết đôi lại được phục hồi. Hiển nhiên là để thực hiện sự chuyển đổi như vậy cần có một năng lượng lớn tương đương năng lượng của liên kết π. Năng lượng này lớn hơn nhiều so với năng lượng phân tử nhận được trong quá trình chuyển động nhiệt ở nhiệt độ thường. Vì vậy các hình thái cấu tạo khác nhau của phân tử rất bền vững.

Những khái niệm trên về hình thái cấu tạo và hình thái sắp xếp của phân tử các hợp chất hữu cơ thấp phân tử cũng đúng với các phân tử polyme: các phân tử polyme cũng có thể tồn tại trong các hình thái khác nhau. Các hình thái cấu tạo khác nhau của mạch polyme có liên kết đôi có thể được thể hiện như sau:

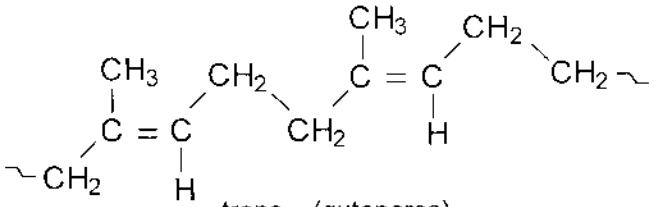


Một ví dụ về hình thái cấu tạo bền vững của đại phân tử là các dạng cis– và trans– của polyizopren.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



cis– (cao su tự nhiên)



trans– (gutapersa)

Cả cao su tự nhiên và gutapersa đều có mắt xích cơ bản như nhau, nhưng khác nhau về vị trí sắp xếp trong không gian. Hai hình thái cấu tạo này của polyizopren được hình thành do các liên kết đôi trong mạch đại phân tử đã loại trừ sự quay tự do xung quanh nó. Tuy nhiên, trong phân tử vẫn có các liên kết đơn C – C (liên kết σ) cho phép quay xung quanh chúng. Chuyển động quay này chỉ bị cản trở bởi sự tương tác của các nhóm thế. Dễ dàng thấy rằng các chuyển động quay này không làm thay đổi các hình thái cis– và trans–, mà chỉ làm thay đổi các hình thái sắp xếp của chúng.

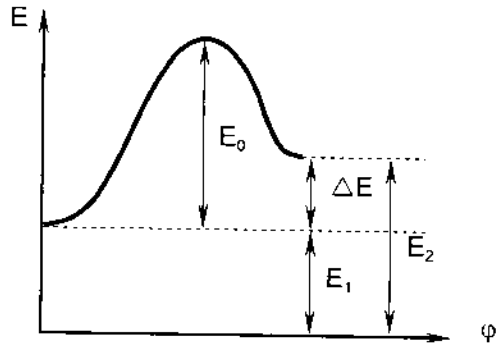
Các biến đổi hình thái sắp xếp xảy ra do sự quay quanh các liên kết trong mạch chính của phân tử sẽ bị cản trở bởi tương tác gần của các nhóm thế. Bên cạnh đó, do độ dài và mềm dẻo của đại phân tử, một số đoạn mạch nào đó trong cùng một đại phân tử có thể uốn lại gần nhau đến mức giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử của các đoạn mạch này xuất hiện tương tác đủ để ảnh hưởng đến sự quay và thay đổi các hình thái sắp xếp (đó là lực ion, lực phân tán hay liên kết hydro). Tương tác giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử nằm trên những khoảng cách lớn trong phân tử polyme gọi là tương tác xa.

Ngoài ra, trong các hệ thực tế các phân tử polyme luôn luôn tiếp xúc với nhau, vì vậy giữa chúng cũng có những tương tác ảnh hưởng đến mức độ quay phân tử. Tuy nhiên tính hết các ảnh hưởng này rất khó, do đó khi đánh

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

giá mức độ thay đổi hình thái sắp xếp của các phân tử polyme người ta chỉ xét các tương tác gần và xa trong phạm vi một phân tử, trong đó chủ yếu là tương tác gần.

Khi một phần của phân tử quay tương đối với một phần khác do tác dụng của tương tác gần và xa, thế năng của toàn phân tử sẽ thay đổi. Đồ thị phụ thuộc của năng lượng vào góc quay tương tự như trường hợp của 1,2–dicloetan (Hình 1.4) và do cấu tạo hoá học của polyme quyết định. Thông thường đó là những đường cong phức tạp với một số cực đại có độ cao khác nhau. Trên hình 1.5 xem xét một phần đường cong như vậy. Gọi thế năng của vị trí một mắt xích phân tử là E_1 và thế năng của vị trí khác mà mắt xích đó chuyển đến sau khi quay là E_2. Năng lượng của sự chuyển từ vị trí này sang vị trí khác là $\Delta E = E_2 - E_1$ (Hình 1.5). *ΔE đặc trưng cho độ mềm dẻo của polyme thể hiện khi có cân bằng nhiệt động và được gọi là độ mềm nhiệt động.*



Hình 1.5. *Sự phụ thuộc của thế năng mạch phân tử vào góc quay φ.*

Độ mềm nhiệt động cho biết khả năng thay đổi hình thái sắp xếp của mạch polyme và khả năng xảy ra sự thay đổi đó. Nhưng để khả năng này biến thành hiện thực cần phải có năng lượng E_0 chứ không phải ΔE. Đó chính là thềm thế năng quay (Hình 1.4), nó xác định tốc độ biến đổi các hình thái sắp xếp. Tốc độ thay đổi hình thái sắp xếp phụ thuộc vào tỷ lệ giữa E_0 và năng lượng tác động từ ngoài (chuyển động nhiệt, lực cơ học hoặc các lực khác). E_0 càng lớn, chuyển động quay của các mắt xích càng chậm và độ mềm dẻo của phân tử polyme càng ít thể hiện. Như vậy, *độ mềm dẻo của*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

phân tử polyme xác định bởi đại lượng thềm thế năng quay được gọi là độ mềm động học.

Độ mềm động học và độ mềm nhiệt động có thể không trùng nhau. Khi độ mềm nhiệt động lớn (giá trị $\triangle E$ nhỏ) nhưng E_0 lại lớn thì tốc độ quay của các mắt xích vẫn nhỏ và đại phân tử vẫn cứng. Như vậy, sự quay quanh các liên kết và biến đổi hình thái sắp xếp chỉ có thể xảy ra khi có một năng lượng dự trữ cần thiết. Nếu đại phân tử không có dự trữ năng lượng đó, sự biến đổi hình thái sắp xếp vẫn có thể được thực hiện do các dao động xoay (xoắn) xung quanh vị trí có năng lượng dự trữ nhỏ nhất. Do có chuyển động xoắn quanh trục liên kết C – C thứ i (Hình 1.2), đoạn phân tử nối với nguyên tử cacbon thứ i + 1 sẽ chuyển động đáng kể trong không gian. Trong trường hợp này, độ mềm dẻo của đại phân tử được xác định bởi tốc độ tăng năng lượng khi đoạn phân tử lệch khỏi vị trí có năng lượng nhỏ nhất. Năng lượng tăng càng nhanh (tức là đường cong ở hình 1.5 càng dốc) thì góc xoắn càng nhỏ và phân tử càng cứng.

Như vậy, khả năng quay nội tại của các phân tử polyme thúc đẩy sự thể hiện độ mềm dẻo của chúng. Độ mềm dẻo của đại phân tử có thể thay đổi trong một giới hạn rất rộng tuỳ thuộc vào thành phần và cấu tạo hoá học của chúng cũng như vào môi trường bao quanh chúng.

Dễ thấy rằng do có độ dài và độ mềm dẻo lớn, các phân tử polyme nói chung không có dạng thẳng. Dưới tác dụng của chuyển động nhiệt, các phân tử cuộn lại, xoắn lại thành những hình thái sắp xếp phức tạp. Tuỳ thuộc vào thành phần và cấu tạo của đại phân tử, mức độ cuộn lại sẽ rất khác nhau.

1.1.2. Đặc điểm chuyển động nhiệt của phân tử polyme. Khái niệm về đoạn (segment)

Để hiểu rõ hơn mối liên quan giữa độ mềm dẻo phân tử với các tính chất hoá lý của polyme cần xét đặc trưng chuyển động nhiệt của các đại phân tử mạch thẳng mềm dẻo trong vật thể polyme.

Trong các vật thể rắn thấp phân tử, các phân tử hoặc nhóm nguyên tử thực hiện chuyển động nhiệt bằng cách dao động xung quanh vị trí cân bằng với thế năng nhỏ nhất. Các dao động này có tần số khoảng 10^{13}–10^{14} Hz. Có thể nói một cách gần đúng là chuyển động tịnh tiến của các phân tử tạo ra vật thể rắn không xảy ra, và phần lớn các phân tử và nguyên tử ở nguyên một

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

chỗ. Xác suất một số phân tử hoặc nguyên tử chất rắn nhảy sang chỗ khác khi có đủ năng lượng dự trữ và có chỗ trống bên cạnh là

$$W_1 = \nu_0 e^{-U_0/RT}$$

Trong đó: U_0 – Thêm năng lượng cần phải vượt qua để phá vỡ liên kết với các phần tử lân cận và chuyển sang vị trí cân bằng mới.

U_0 được xác định bởi năng lượng tương tác giữa các phần tử chất rắn và là một đại lượng khá lớn, còn xác suất chuyển chỗ của các đại lượng này khá nhỏ. Một dẫn chứng của điều này là tốc độ khuếch tán vào nhau của các chất rắn là cực kỳ nhỏ bé.

Trạng thái khí của vật chất được đặc trưng bởi chuyển động tịnh tiến của các phân tử. Chuyển động này được thực hiện một cách hỗn loạn dẫn đến sự va chạm ngẫu nhiên của các phân tử và phân bố lại năng lượng chuyển động nhiệt của chúng theo phương trình Maxwell:

$$f(\nu) = Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \nu^2$$

trong đó: A – Hằng số; m - Khối lượng phân tử; k – Hằng số Bolzmann.

Chuyển động nhiệt của chất lỏng chiếm vị trí trung gian giữa chất khí và chất rắn. Nó gồm các dao động của phân tử xung quanh các vị trí cân bằng tạm thời. Khác với chất khí, các phân tử chất lỏng được sắp xếp theo trật tự gần thành từng nhóm. Mỗi phân tử chất lỏng thực hiện dao động trong nhóm, nhưng do sự phân bố năng lượng nhiệt không đều chúng vẫn có thể chuyển động từ nhóm này sang nhóm khác, từ vị trí cân bằng này sang vị trí cân bằng khác. Thời gian phân tử chất lỏng ở lại một vị trí rất ngắn, khoảng $10^{-10} - 10^{-11}$ giây. Trong khi đó tần số dao động riêng của chúng khoảng $10^{13} - 10^{14}$ s^{-1}. Như vậy phân tử chất lỏng có thể thực hiện 100 – 1000 dao động trong khoảng thời gian giữa hai lần chuyển vị trí liên tiếp. Độ linh động của chúng được giới hạn bởi xác suất dịch chuyển W_2. Xác suất này được biểu thị bằng phương trình tương tự chất rắn nhưng với ý nghĩa vật lý khác:

$$W_2 = \nu_0 e^{-\frac{U_2}{RT}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - T\Delta S}{RT}\right)$$

vì $U_2 = \Delta U_0 - T\Delta S$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trong chất rắn, vị trí tương đối của các phần tử không thay đổi theo nhiệt độ, vì vậy đại lượng U_2 chỉ thay đổi tuyến tính theo nhiệt độ nhờ thành phần $T\Delta S$. Nhưng trong chất lỏng, nhiệt độ ảnh hưởng không chỉ đến khoảng cách trung bình giữa các phân tử mà cả đến vị trí tương đối (trật tự gần) của chúng. Vì vậy trong chất lỏng khi nhiệt độ thay đổi thì cả hai thành phần ΔU_0 và $T\Delta S$ đều thay đổi.

Đối với chất lỏng, để cho thuận tiện người ta thường sử dụng đại lượng τ_1 tỷ lệ nghịch với W_2, khi đó:

$$\tau_1 = \tau_0 . e^{\frac{U_2}{RT}},$$

trong đó: $\tau_0 = \dfrac{1}{\nu_0} = 10^{-13} s.$

Khi nhiệt độ giảm, τ_1 tăng lên, sự khuếch tán của các phân tử trở nên khó khăn và độ nhớt của chất lỏng tăng lên. Do rất khó xác định trực tiếp giá trị τ_1, người ta thường ước lượng nó như sau: bằng tác động từ bên ngoài người ta gây ra trong mẫu một sự nhiễu loạn nào đó (định hướng, ứng suất v.v...) và xác định thời gian τ cần thiết để sự nhiễu loạn này giảm xuống đến một giá trị xác định (kể từ khi ngừng tác động bên ngoài). Trong trường hợp sự nhiễu loạn giảm xuống theo định luật hàm số mũ (ví dụ ứng suất) τ bằng thời gian giảm sự nhiễu loạn đi e lần ($e \approx 2,72$) so với giá trị ban đầu. τ thường được gọi là thời gian hồi phục.

Nếu áp dụng vào polyme những khái niệm trên về đặc trưng chuyển động nhiệt của các chất thấp phân tử thì trước hết cần ghi nhận rằng chuyển động đồng thời của toàn bộ đại phân tử (tịnh tiến hoặc dao động) là không thể được do nó quá dài. Thật vậy, năng lượng tương tác của một đại phân tử mạch dài với các đại phân tử lân cận lớn hơn rất nhiều so với năng lượng của bất kỳ liên kết hoá học nào trong một đại phân tử. Vì vậy trước khi phân tử nhận được một năng lượng đủ lớn để có thể dịch chuyển toàn bộ thì đã xảy ra đứt liên kết hoá học và phá huỷ mạch. Do đó không thể làm bay hơi polyme vì trước khi bay hơi polyme đã bị phân huỷ nhiệt.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Như vậy, trong polyme có thể có chuyển động dao động của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo thành phân tử. Ngoài ra, do có độ dài rất lớn và khả năng quay nội tại quanh các liên kết tạo thành mạch phân tử, có thể có một dạng chuyển động nhiệt khác – đó là sự dịch chuyển riêng rẽ của một số đoạn phân tử mềm dẻo mà không làm thay đổi vị trí tương đối của các đoạn mạch khác xa hơn.

Giả sử rằng do sự phân bố lại thường xuyên động năng của vật thể và dao động nhiệt không bình ổn, một đoạn nào đó của đại phân tử có được năng lượng dư – một kích thích nào đó. Dưới tác động của kích thích nhiệt này, đoạn đại phân tử nói trên có thể chuyển động trong không gian trong khi các đoạn khác của cùng đại phân tử đó vẫn không thay đổi vị trí.

Sự dịch chuyển trên có được là do độ mềm dẻo của mạch và sự quay của đoạn dịch chuyển giữa các liên kết $-C_n-C_{n+1}-$ và $-C_m-C_{m+1}-$ của đại phân tử. Một ví dụ tương tự của quá trình này là cuộn chỉ rối: bằng một động tác rất nhanh ta có thể rút một đoạn khá dài từ cuộn chỉ rối ra mà hầu như không làm thay đổi hình dạng và vị trí cuộn chỉ.

Sự dịch chuyển hoặc dao động của các đoạn riêng rẽ trong mạch đại phân tử cũng tương tự chuyển động nhiệt tương ứng của các phân tử nhỏ trong chất lỏng thấp phân tử. Trong quá trình chuyển động nhiệt, các đại phân tử có thể thay đổi hình dạng liên tục, cuộn vào, duỗi ra v.v... tương ứng với các xung nhiệt tác động lên các đoạn khác nhau của phân tử. Kích thước các đoạn này không cố định mà thay đổi tuỳ theo các yếu tố khác nhau. Do đó "đoạn" mà ta nói đến chính là giá trị trung bình của chúng (còn gọi là segment).

Như vậy, "*đoạn*" *là một phần của phân tử polyme mà vị trí của nó trong không gian không phụ thuộc vào vị trí các mắt xích lân cận.*

Sự độc lập về động học của các đoạn khác nhau trong một phân tử thống nhất là một đặc điểm chỉ polyme mới có. Nó quyết định các đặc trưng riêng trong nhiều tính chất của polyme. Do các chuyển động tịnh tiến hoặc dao động của các đoạn mà phân tử polyme sẽ có các hình thái sắp xếp khác nhau – chúng có thể cuộn vào hoặc duỗi ra nhiều hoặc ít.

Đại lượng của "đoạn" là thước đo khả năng co cuộn lại của đại phân tử, nghĩa là thước đo độ mềm dẻo của chúng. Đối với mạch mềm lý tưởng,

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

giá trị của đoạn bằng một mắt xích phân tử, phân tử càng cứng thì giá trị của đoạn (segment) càng lớn.

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

Các yếu tố chính xác định độ mềm dẻo của đại phân tử là: thềm thế năng quay, khối lượng phân tử, kích thước nhóm thế ở mạch nhánh, mật độ mạch không gian và nhiệt độ.

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

Trong các polyme mạch cacbon, các hydrocacbon có độ phân cực nhỏ nhất. Tương tác nội phân tử trong mạch và năng lượng thay đổi hình thái sắp xếp của chúng không lớn, nghĩa là giá trị E_0 và ΔE nhỏ – khoảng $1 \div 4$ KCal/mol. Đó là trường hợp polyetylen, polypropylen, polyizobutylen. Đặc biệt các polyme với các liên kết C=C trong mạch bên cạnh các liên kết đơn có giá trị E_0 rất nhỏ, ví dụ polybutadien, polyizopren. Các polyme này có mạch phân tử hết sức mềm dẻo và một đoạn của chúng bao gồm khoảng 10 – 40 mắt xích cơ bản.

Các nhóm thế phân cực có tác dụng tăng cường tương tác nội phân tử và giữa các phân tử. Khi đó độ phân cực của nhóm thế, khoảng cách giữa chúng trong mạch và độ đối xứng của chúng có ý nghĩa rất lớn.

Nếu các nhóm phân cực sắp xếp trong mạch gần nhau đến mức chúng có thể tương tác với nhau thì một số vị trí của các mắt xích (hoặc segment) trong không gian không có lợi về năng lượng. Như vậy việc chuyển sang các vị trí ấy sẽ khó khăn vì phải vượt qua các hàng rào thế năng lớn. Mạch của các đại phân tử như vậy sẽ rất cứng, ví dụ polyacrylonytril (moment lưỡng cực của nhóm nitril: $\mu_{C\equiv N} = 3{,}5$), polyvinylclorua ($\mu_{C-Cl} = 1{,}8$), polyvinylalcol ($\mu_{C-OH} = 1{,}9$). Ngược lại, nếu các nhóm phân cực trong mạch xếp khá xa nhau, tương tác giữa chúng hầu như không thể hiện và mạch có độ mềm động học cũng như độ mềm nhiệt động lớn. Ví dụ polyclopren, cao su butadien–nitril. Với cao su butadien–nitril chẳng hạn, khi nó chứa 18% nhóm acrylonitril, độ mềm dẻo của mạch gần với polybutadien. Nhưng khi hàm lượng nhóm nitril tăng lên trong phân tử, độ mềm dẻo sẽ giảm, mạch trở nên cứng hơn.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Vị trí tương đối của các nhóm thế phân cực cũng có ảnh hưởng lớn tới tương tác nội phân tử (và độ mềm dẻo của mạch). Nếu điện trường của các nhóm này triệt tiêu lẫn nhau thì moment lưỡng cực tổng hợp của đại phân tử sẽ bằng không. Các đại phân tử như vậy tương tự không phân cực, có độ mềm động học và nhiệt động cao. Ví dụ polytetrafloetylen hoặc polyvinylidenclorua có mạch rất mềm dẻo vì các liên kết phân cực C– Cl và C– F được sắp xếp đối xứng trong mạch.

Trong các polyme dị mạch với các liên kết như C–O, C–N, Si–O, v.v..., thềm thế năng quay của các liên kết này không lớn. Tuy nhiên độ mềm dẻo của các phân tử polyme như polyeste, polyamit, polyuretan thường bị hạn chế bởi tương tác rất mạnh giữa các phân tử, đặc biệt khi giữa các mắt xích lân cận nhau xuất hiện liên kết hydro bền vững (ví dụ polyamit). Khi có liên kết hydro, không những độ linh động của mắt xích tạo liên kết bị hạn chế mà cả các mắt xích liền đó cũng vậy. Một trong các loại polyme có độ mềm dẻo của đại phân tử lớn nhất là polysiloxan với các mắt xích $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$. Độ mềm dẻo cao của chúng có thể giải thích bởi: độ linh động cao của góc Si–O–Si (có thể thay đổi trong khoảng 120 – 160^0), khoảng cách lớn giữa các nguyên tử trong mạch (độ dài liên kết Si–O là 1,65Å) và giữa các nhóm thế (độ dài liên kết Si–C là 1,90Å), tính chất ion một phần của liên kết Si–O.

Một trong những polyme dị mạch cứng nhất là xenlulô. Trong mỗi mắt xích cơ bản của nó có vài nhóm –OH. Phân tử xenluylô đặc trưng bởi tương tác nội phân tử và giữa các các phân tử rất lớn và thềm thế năng quay có giá trị cao.

Khối lượng phân tử của polyme. Về đại thể, khối lượng phân tử (hay độ dài của đại phân tử) không thể ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của mạch vì giá trị thềm thế năng quay không phụ thuộc vào độ dài mạch mà do cấu trúc của mạch quyết định. Tuy nhiên khi khối lượng phân tử tăng thì số lượng hình thái sắp xếp mà đại phân tử có thể có cũng tăng. Ví dụ nếu quy ước mỗi đoạn có thể có 2 vị trí tương đối thì mỗi đại phân tử với 2 đoạn chỉ có 2 hình thái sắp xếp, đại phân tử có độ dài bằng 3 đoạn – có 4 hình thái sắp xếp, đại phân tử với 4 đoạn – có 8 hình thái sắp xếp. Trường hợp tổng quát đại phân tử với n đoạn có 2^{n-1} hình thái sắp xếp.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Như vậy, với giá trị thềm thế năng quay rất lớn, các mạch phân tử cứng vẫn cuộn lại được mà không ở dạng thẳng.

– *Mật độ của mạng không gian trong polyme.* Sự tương tác mạnh giữa các phân tử sẽ làm giảm độ linh động của các đoạn như ta đã thấy ở trường hợp các liên kết hydro trong polyamit. Các liên kết hoá học bền vững giữa các đại phân tử còn ảnh hưởng mạnh hơn đến độ linh động của các đoạn. Tuy nhiên, nếu các liên kết hoá học này cách xa nhau, nghĩa là độ dài của đoạn mạch giữa các liên kết này khá lớn, thì độ linh động của đa số các mắt xích sẽ không đổi, tương tự như khi polyme không có liên kết ngang. Ví dụ độ mềm dẻo của cao su tự nhiên lưu hoá yếu (2 – 3% lưu huỳnh) cũng tương tự như cao su chưa lưu hoá. Khi số lượng các liên kết ngang tăng lên, độ dài mạch trên đó thể hiện sự mềm dẻo sẽ giảm xuống, và cuối cùng khi mật độ các liên kết ngang (mạng không gian) rất lớn thì độ mềm dẻo sẽ biến mất hoàn toàn (ví dụ ebonit là cao su tự nhiên lưu hoá với 30% lưu huỳnh).

– *Kích thước các nhóm thế.* Các nhóm thế có kích thước và trọng lượng lớn ở mạch nhánh của phân tử polyme làm cản trở sự quay của mắt xích. Sự thay đổi hình thái sắp xếp của polyme có các nhóm thế như vậy cần thời gian rất dài và thực tế không xảy ra ở nhiệt độ thấp. Ví dụ, phân tử polystyren với các nhóm benzyl cồng kềnh thì rất cứng ở nhiệt độ phòng và không thay đổi hình thái sắp xếp. Phân tử α–metyl styren còn cứng hơn. Ảnh hưởng nặng nề của số lượng các nhóm thế có thể thấy ở polyme đồng trùng hợp styren–butadien. Khi số lượng nhóm thế phenyl thấp và sắp xếp thưa thớt trong mạch (trong cao su CKC–10) chúng không có ảnh hưởng đáng kể đến độ mềm dẻo của mạch. Khi hàm lượng nhóm styren trong mạch tăng lên thì độ cứng của mạch cũng tăng lên, tiến dần đến độ cứng của polystyren nguyên chất. Nếu ở cùng một nguyên tử cacbon có 2 nhóm thế thì độ mềm dẻo của mạch giảm đi rõ rệt. Ví dụ polymetylmetacrylat cứng hơn polyacrylat.

– *Nhiệt độ:* có tác dụng tăng độ linh động động học của các "đoạn" trong mạch polyme. Khi giá trị kT (k – hằng số Bolzmann) còn nhỏ hơn thềm thế năng quay, các mắt xích trong mạch chỉ dao động quay quanh vị trí có năng lượng nhỏ nhất. Biên độ các dao động này sẽ tăng khi nhiệt độ tăng. Cho đến lúc giá trị kT tương đương với thềm thế năng quay, các "đoạn" bắt đầu quay tự do tương đối với nhau. Bản thân giá trị thềm thế năng quay

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

không thay đổi theo nhiệt độ, vì vậy đối với tất cả các polyme khi nhiệt độ tăng thì độ mềm dẻo của chúng tăng lên nhờ tăng độ mềm động học.

Độ mềm dẻo của mạch polyme có tầm quan trọng đặc biệt. Chính nó là cơ sở của các tính chất đặc biệt mà chỉ riêng vật liệu polyme mới có.

1.2. TRẠNG THÁI PHA CỦA POLYME

Để hiểu được các quá trình hoá lý và công nghệ xảy ra trong polyme khi gia công và sử dụng cần nắm được các khái niệm cơ bản về trạng thái pha của chúng. Các khái niệm này được hình thành trên cơ sở những hiểu biết về trạng thái pha của các chất thấp phân tử và các dữ kiện thực nghiệm về cấu trúc polyme.

Cần phân biệt giữa trạng thái tập hợp với trạng thái pha. Mỗi vật chất có thể tồn tại trong 3 trạng thái tập hợp: rắn, lỏng và khí. Các trạng thái này khác nhau về tính chất chuyển động nhiệt của các phần tử tạo thành vật chất và mật độ kết bó của chúng.

Trạng thái pha cũng có 3 loại: khí, lỏng hoặc vô định hình và tinh thể. Có hai quan điểm về pha: quan điểm nhiệt động và quan điểm cấu trúc. Đối với chất thấp phân tử hai quan điểm này trùng nhau, còn đối với polyme thì không phải lúc nào cũng trùng nhau.

Về mặt nhiệt động học, pha là một phần của hệ thống được phân biệt với các phần khác bởi bề mặt phân cách và các tính chất nhiệt động (nội năng, entropi v.v...). Về mặt cấu trúc, các pha khác nhau bởi trật tự sắp xếp tương hỗ của các phần tử trong pha.

Pha tinh thể đặc trưng bởi trật tự xa ba chiều trong sắp xếp các phần tử của hệ (trật tự xa là trật tự trên khoảng cách hàng trăm đến hàng nghìn lần kích thước các phần tử).

Pha lỏng đặc trưng bởi trật tự gần trong sắp xếp các phần tử của hệ, tức là trật tự trên khoảng cách tương đương với kích thước của các phần tử. Pha lỏng bao gồm cả các chất vô định hình rắn (thuỷ tinh silicat, côlôphan v.v...). Các chất này được gọi chung là dạng thuỷ tinh. Các tinh thể và thuỷ tinh đều nằm trong trạng thái tập hợp rắn: chúng không khác nhau về mật độ kết bó và độ linh động của các phần tử.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Cần lưu ý rằng polyme không tồn tại trong trạng thái khí, cả trạng thái tập hợp lẫn trạng thái pha.

Đặc điểm về trạng thái trật tự của polyme

Cũng như các chất thấp phân tử, sự tồn tại của một trật tự nhất định trong polyme đã được chứng minh bằng các phương pháp phân tích cấu trúc: phổ Rontgen và phổ điện tử. Đã chứng minh rằng polyme có thể có cả cấu trúc tinh thể lẫn vô định hình, nghĩa là một trật tự nhất định của các đơn vị cấu trúc. Vấn đề là trật tự nào (xa hay gần) và đơn vị cấu trúc nào (đại phân tử hay từng đoạn – segment).

Khi xét các khả năng của trạng thái trật tự của polyme, tức là trật tự xa hoặc gần của các đơn vị cấu trúc, trước hết cần nhớ rằng đại phân tử có tính mềm dẻo. Như đã biết, khái niệm trật tự xa hay gần được xác định bởi tỷ lệ giữa khoảng cách mà trật tự được thực hiện và kích thước các phần tử nằm trong khoảng cách đó. Đối với các chất thấp phân tử, các phần tử đó có thể là phân tử, nguyên tử hoặc ion. Đối với polyme, do đặc điểm cấu tạo phân tử của chúng, các phần tử cấu trúc có thể vừa là phân tử, vừa là từng mắt xích riêng rẽ. Vì vậy khi xét trật tự trong polyme cần chỉ rõ trật tự đối với phần tử cấu trúc nào.

Về lý thuyết, có thể giả định rằng trật tự ba chiều xa tồn tại cả với toàn mạch, cả với các mắt xích. Ví dụ, trật tự một chiều xa của các mắt xích được thực hiện trong phân tử mạch dài có cấu trúc điều hoà. Trật tự kiểu này là điều kiện phải có để kết tinh polyme. Đó là điều kiện cần nhưng chưa đủ. Để tạo thành polyme tinh thể cần có trật tự ba chiều xa không những đối với các mắt xích mà cả với toàn bộ đại phân tử.

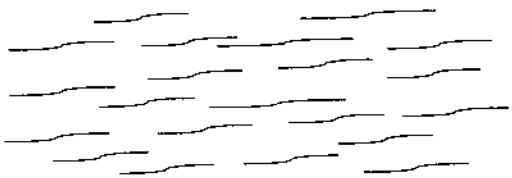
Trật tự của các mắt xích trong polyme được phát hiện bằng phân tích cấu trúc Rontgen và phổ điện tử, còn trật tự của các mạch phân tử – bằng kính hiển vi điện tử.

Những khái niệm đầu tiên về trạng thái tinh thể của polyme dựa trên cơ sở là bên cạnh pha trật tự trong polyme tinh thể luôn luôn có một phần pha không trật tự – pha vô định hình (đôi khi tới 50%). Bằng phân tích Rontgen đã xác định được kích thước của các vùng kết tinh vào khoảng 100Å, tức là nhỏ hơn nhiều so với kích thước một đại phân tử.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Để giải thích hiện tượng này, người ta đã đề xuất một số giả thiết. Tuy nhiên, với các giả thiết này họ đã gặp khó khăn khi phân tích các tính chất vật lý và cấu trúc của polyme tinh thể. Do đó đã xuất hiện giả thiết về cấu tạo bó của polyme. Nó được phát triển nhanh chóng và trở thành cơ sở của thuyết hiện đại về cấu trúc ngoại vi phân tử.

Bản chất của thuyết này như sau: Ngay trong các chất lỏng thấp phân tử với các phân tử không đối xứng có thể quan sát thấy những vùng trật tự của các phân tử sắp xếp gần nhau (trật tự gần). Đối với các phân tử mạch dài, khuynh hướng sắp xếp có trật tự trong trạng thái vô định hình sẽ biểu hiện rõ hơn. Vì vậy, người ta cho rằng các đại phân tử của polyme vô định hình không sắp xếp hỗn loạn mà có trật tự ở một mức độ nào đó – tức là có dạng bó. Trong các bó này, các đoạn kề nhau của phân tử được sắp xếp hợp lý tới mức cao nhất có thể được, nhờ vậy mà sự hỗn loạn bị loại trừ và các phân tử ít nhiều song song với nhau (Hình 1.6).



Hình 1.6. *Sơ đồ các bó đại phân tử.*

Bó đại phân tử – đó là cấu trúc ngoại vi phân tử đơn giản nhất. Tuy nhiên, trật tự trong bó còn khác xa trật tự trong tinh thể. Trong một bó có thể tập trung từ vài chục đến vài trăm đại phân tử, như vậy độ dài một bó lớn hơn độ dài của đại phân tử lớn nhất. Trong khi đó chiều dày của một bó lại không lớn lắm và không vượt quá chiều dày 10 – 15 đại phân tử. Do đó các bó cũng có độ mềm dẻo và linh động nhất định. Cần lưu ý rằng bó trong polyme không phải là một phần tử xác định nào đó mà được hình thành do chuyển động nhiệt hỗn loạn của các đại phân tử tương tác với nhau. Vì vậy, cũng như các nhóm trong chất lỏng thấp phân tử, các bó có bản chất dao động thăng giáng tuỳ tiện – nó xuất hiện và biến mất theo quy luật ngẫu nhiên. Tuy nhiên, thời gian sống trung bình của bó đại phân tử rất lớn, trong khi các nhóm chất lỏng thấp phân tử chỉ tồn tại trong một phần rất nhỏ của giây. Một đặc điểm nữa của bó đại phân tử là chiều dài của nó rất lớn.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Bên cạnh các bó đại phân tử, trong polyme còn có các hình thái hoàn toàn khác. Trong một số trường hợp, các đại phân tử có thể cuộn lại thành những cuộn lộn xộn hoặc trật tự, mỗi cuộn chỉ gồm một phân tử. Những cuộn này gọi là globul, nó có cả trong polyme vô định hình lẫn polyme tinh thể. Cũng như bó, globul có thể là thành phần của hình thái cấu trúc lớn hơn. Nó cũng có thể nằm giữa các bó trong polyme vô định hình hoặc giữa các cấu trúc ngoại vi phân tử trong polyme tinh thể. Người ta còn biết các tinh thể globul thường gặp trong các đối tượng sinh học. Về các trạng thái pha tinh thể của polyme sẽ xét cụ thể sau.

Khi xét bản chất và đặc điểm sự đàn hồi của polyme và các tính chất khác của chúng sẽ sử dụng thuyết động học đàn hồi được đề xuất cho một mạch phân tử mềm dẻo riêng biệt. Điều này đã được làm khi xét sự biến đổi hình thái sắp xếp của đại phân tử. Trong trạng thái ngưng tụ (polyme không tồn tại ở trạng thái hơi) vai trò của tương tác giữa các phân tử và cấu trúc ngoại vi phân tử được tăng cường. Vì vậy, xem xét mà không tính đến sự tồn tại của các cấu trúc này thì chỉ là định tính. Tuy nhiên, nó cũng cho phép hiểu được nhiều hiện tượng vật lý và hoá lý xảy ra trong polyme.

1.3. TRẠNG THÁI VẬT LÝ CỦA POLYME VÔ ĐỊNH HÌNH

Sau khi xét đặc điểm cấu trúc trật tự của polyme ta có thể xét các trạng thái tập hợp của chúng. Ở đây chỉ đề cập đến các polyme vô định hình vì polyme tinh thể, theo trạng thái pha của chúng, chỉ có thể tồn tại trong trạng thái tập hợp rắn. Do trạng thái khí của polyme không tồn tại nên đối với polyme vô định hình có hai trạng thái tập hợp: rắn (thuỷ tinh) và lỏng.

Như đã nêu ở trên, các trạng thái tập hợp khác nhau ở mật độ kết bó các phần tử và tính chất chuyển động nhiệt của chúng. Mật độ kết bó trong trạng thái rắn và lỏng khác nhau rất ít, như vậy việc xác định trạng thái tập hợp chỉ có thể dựa vào tính chất của chuyển động nhiệt. Điều này được thực hiện một cách gián tiếp qua các dấu hiệu hoặc tính chất của vật thể. Tuy nhiên, đối với polyme, việc xác định nó ở thể rắn hay lỏng không phải luôn luôn dễ dàng. Như đã biết ở trên, trong polyme tồn tại đồng thời các tính chất của vật thể rắn và lỏng. Điều này thể hiện ở chỗ các giá trị độ nhớt khác nhau rất xa nếu chúng được xác định bằng các phương pháp khác nhau. Như mẫu cao su tự nhiên ở nhiệt độ phòng, nó có thể giữ nguyên hình dạng lâu

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

vô thời hạn. Đó là đặc điểm của vật thể rắn. Nhưng nếu mẫu này chịu tác động của một lực kéo dãn lâu dài, nó sẽ bị biến dạng không thuận nghịch. Khả năng biến dạng không thuận nghịch – đó là đặc tính của chất lỏng.

Một trong những tiêu chuẩn được sử dụng phổ biến nhất để đánh giá trạng thái tập hợp của polyme vô định hình là đại lượng và tính chất biến dạng của nó. Cần nhắc lại rằng các vật thể rắn biến dạng đàn hồi theo định luật Hook.

$\sigma_n = E.\varepsilon_n$ (khi nén hoặc kéo một trục)

$\sigma_t = G.\varepsilon_t$ (khi biến dạng trượt),

trong đó: σ_n, σ_t – Ứng suất vuông góc và ứng suất tiếp tuyến

$\varepsilon_n, \varepsilon_t$ – Biến dạng dọc và biến dạng ngang

E – Modun đàn hồi (modun Young)

G – Modun trượt.

Đối với chất lỏng, biến dạng chảy được mô tả theo định luật Newton:

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

hay $$\varepsilon = \frac{\sigma_t}{\eta}.t,$$

trong đó: σ_t – Ứng suất trượt (ứng suất gây sự chảy)

η – Độ nhớt của chất lỏng

$\frac{dv}{dz}$ – Gradient tốc độ theo thiết diện ngang dòng chảy

$\frac{d\varepsilon}{dt}$ – Sự thay đổi tốc độ biến dạng (tốc độ trượt).

Vậy thì bản chất và đặc điểm biến dạng của polyme ra sao? Từ thế kỷ trước, Maxwell đã nhận thấy rằng một số chất như nhựa tự nhiên, nhựa chưng (từ than đá...) không thể coi hoàn toàn là chất rắn hoặc chất lỏng, mà lẫn lộn tính chất của hai loại: chúng chảy khi lực tác dụng chậm và biến

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

dạng đàn hồi khi lực tác dụng nhanh. Vì vậy để mô tả biến dạng của chúng, ông đã kết hợp hai định luật Hook và Newton làm một:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau.G}\cdot\sigma, \qquad (*)$$

trong đó: ε – Biến dạng trượt

G – Modul trượt

σ – Ứng suất trượt

τ – Thời gian trễ.

Nếu tích phân hai vế của phương trình Maxwell với điều kiện đầu $t = 0$ và $\sigma = \sigma_0$ ta có:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G} + \frac{\sigma_0}{\tau\cdot G}\cdot t. \qquad (**)$$

Phương trình (**) cho thấy khi có tác động của một ứng suất σ_0 cố định, tại thời điểm ban đầu ($t = 0$) ta có:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G}.$$

Đây chính là định luật Hook, có nghĩa là vật thể Maxwell biến dạng đàn hồi tức thời. Nếu $t \gg \tau$, nghĩa là lực tác dụng rất lâu, thành phần đàn hồi σ_0/G trở nên rất nhỏ so với số hạng thứ hai bên vế phải của (**) và có thể bỏ qua. Khi đó phương trình (**) có dạng:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{\tau.G}\cdot t. \qquad (***)$$

So sánh (***) với phương trình Newton ta thấy $\eta = \tau.G$

Như vậy khi thời gian tác dụng rất lớn ($t \gg \tau$) vật thể Maxwell chuyển sang chảy nhớt.

Rất có thể tất cả các chất lỏng Newton (nước, benzen v.v...) đều có tính chất đàn hồi và nhớt, nhưng do thời gian trễ của chúng quá bé (~10^{-10} giây) nên thành phần nhớt trong phương trình Maxwell đã che phủ thành

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

phần đàn hồi nhanh đến mức không thể xác định thành phần đàn hồi bằng thực nghiệm.

Việc xem xét vật thể Maxwell (nhựa) một lần nữa cho thấy tính chất hai mặt của nó ở cùng một nhiệt độ, tuỳ thuộc vào điều kiện xác định: trong điều kiện này nó là vật rắn, trong điều kiện khác nó là chất lỏng.

Để xác định nhựa thuộc trạng thái tập hợp nào trong nhiệt độ thử nghiệm, hãy tưởng tượng một đại phân tử riêng rẽ, dài và mềm dẻo. Do tác động của chuyển động nhiệt và độ mềm dẻo của mình, phân tử này sẽ cuộn lại. Cuộn này luôn luôn thay đổi hình dạng do các chuyển động hỗn loạn, tình cờ và dao động của các đoạn. Xác suất của một xung nhiệt làm duỗi thẳng phân tử ra rất nhỏ. Giả sử có một lực đặt vào hai đầu phân tử và kéo thẳng nó ra (góc hoá trị coi như không thay đổi khi kéo). Nếu tháo lực kéo, thì do các tác động nhiệt ngẫu nhiên lên các phần khác nhau của đại phân tử, nó sẽ dần dần cuộn lại thành một hình thái sắp xếp có xác suất cao nhất. Như vậy đại phân tử có khả năng khôi phục hình dạng ban đầu của nó sau khi tháo tác động của lực bên ngoài. Đó chính là sự đàn hồi.

Tính chất của bức tranh trên sẽ không thay đổi nếu xét không phải một đại phân tử riêng biệt mà cả polyme với các cấu trúc đại phân tử của nó, ví dụ như các bó có độ mềm dẻo và có thể thay đổi hình thái sắp xếp.

Như vậy, sự đàn hồi của polyme liên quan với cấu trúc đại phân tử và độ mềm dẻo của mạch. Chuyển động của các đoạn, xét gần đúng, là độc lập với nhau và tương tự chuyển động của các hạt chất lỏng. Nhưng khác với chất lỏng, các đoạn gắn với nhau trong một phân tử mạch dài, do đó chuyển động của chúng không phải là không thuận nghịch: chuyển động nhiệt đưa chúng về vị trí ban đầu sau khi tháo tải. Về mặt này độ đàn hồi của polyme tương tự độ đàn hồi của chất khí vì chúng đều có bản chất động học.

Đáng chú ý trước hết là giá trị rất lớn của biến dạng đàn hồi gây ra do sự thay đổi hình thái sắp xếp (duỗi thẳng) các đại phân tử. Nếu như biến dạng đàn hồi của vật thể rắn thấp phân tử không vượt quá 0,1% thì biến dạng đàn hồi của polyme với các phân tử mạch dài mềm dẻo có thể đạt tới vài trăm phần trăm. Chính vì vậy biến dạng đàn hồi loại này của polyme được gọi là elastic, còn các polyme có thể biến dạng như vậy được gọi là elastome.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

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

$$-dA = dU - dQ.$$

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

$$dQ = TdS,$$

trong đó: dS – Sự thay đổi entropi.

Như vậy $-dA = dU - TdS$.

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

$$-dA = Fdl$$

trong đó: F – Lực tác dụng

dl – Độ dãn dài của vật thể dưới tác dụng của lực F.

Do đó: $Fdl = dU - TdS$

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

(vì quá trình biến dạng đàn hồi được coi là ở nhiệt độ không đổi nên dùng đạo hàm từng phần).

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

Ví dụ của loại thứ nhất là sự đàn hồi của tinh thể lý tưởng, khi đó: $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = 0$ và $F = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$.

Trong trường hợp này toàn bộ công của lực ngoài được tiêu thụ để thay đổi nội năng của vật biến dạng bằng cách thay đổi năng lượng tương tác giữa

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

các phân tử và nguyên tử (thay đổi góc hoá trị và khoảng cách giữa các nguyên tử).

Ví dụ của loại thứ hai là độ đàn hồi của các khí lý tưởng. Ta biết rằng nội năng của chất khí lý tưởng không phụ thuộc vào thể tích của nó, tức là $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$. Vì vậy khi chất khí biến dạng (lực F tác động lên thể tích khí dưới pittông với đại lượng biến dạng dl) có:

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

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

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

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

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

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

$$S = k\ln W \qquad (k \text{ – hằng số Bolzmann}).$$

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

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Sự nén khí trong xy lanh sẽ làm tăng số lần va chạm của các phân tử vào thành xy lanh, do đó áp suất tăng lên và sức chống lại sự nén cũng tăng. Tương tự vậy khi kéo dãn elastome, việc các đại phân tử bị kéo duỗi ra sẽ tăng cường các xung nhiệt có hướng cuộn phân tử lại, nghĩa là xuất hiện sức chống lại kéo dãn.

Sự đàn hồi của chất khí và của polyme còn có một số đặc điểm nữa giống nhau. Ví dụ, modun đàn hồi của chất khí và modun elastic cân bằng cùng tăng tỷ lệ với nhiệt độ. Thực vậy, khi nhiệt độ tăng, cường độ chuyển động nhiệt tăng lên và sức chống lại biến dạng cũng tăng. Đối với vật rắn thấp phân tử khi nhiệt độ tăng thì mođun đàn hồi giảm vì khi đó cường độ dao động của các phân tử rắn tăng lên và khoảng cách giữa chúng tăng theo. Như vậy, lực tương tác sẽ yếu đi và vật nóng sẽ biến dạng dễ hơn.

Bản chất đàn hồi giống nhau và giá trị mođun đàn hồi gần nhau của chất khí và elastome đã được áp dụng vào thực tế từ lâu trước khi người ta hiểu được bản chất sự đàn hồi của elastome. Một ví dụ về sự "liên kết" này là lốp xe cao su được bơm căng bằng khí nén.

Tuy nhiên, elastome vẫn có nhiều tính chất vật lý gần với chất lỏng thấp phân tử (bảng 1.1).

Bảng 1.1. *Hệ số nở nhiệt và độ nén của các vật liệu khác nhau*

Chỉ tiêu	***Khí lý tưởng, điều kiện tiêu chuẩn***	***Chất lỏng***		***Cao su mềm***	***Sắt***
		Nước	***Hécxan***		
Hệ số nở khối, 1/độ	4.10^{-3}	2.10^{-4}	11.10^{-4}	$6,6.10^{-4}$	3.10^{-5}
Độ nén đẳng nhiệt, $\frac{cm^2}{din}$	10^{-6}	$4,5.10^{-11}$	16.10^{-11}	$5,1.10^{-11}$	7.10^{-13}

Đồng thời elastome cũng có những tính chất của vật rắn (độ bền, hình dáng ổn định). Như vậy, có thể nhận xét như sau:

a) Để đánh giá trạng thái tập hợp của polyme vô định hình, một trong những chỉ tiêu cơ bản là bản chất và đại lượng biến dạng của nó. Chỉ tiêu này gắn liền với nhiều tính chất khác nhau của polyme.

b) Bên cạnh các loại biến dạng thông thường (biến dạng đàn hồi và biến dạng chảy), polyme vô định hình còn có thể có một loại biến dạng đàn

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

hồi với giá trị rất lớn mà các chất thấp phân tử không có – biến dạng elastic (mềm cao). Loại biến dạng này có bản chất động học tương tự đàn hồi của chất khí (dường như để "bù trừ" cho việc polyme không có trạng thái khí).

c) Trên cơ sở những điều trình bày ở trên, người ta quy ước rằng polyme vô định hình có thể nằm trong 3 trạng thái vật lý: rắn (thuỷ tinh), mềm cao (elastic) và chảy nhớt.

Polyme vô định hình rắn – còn gọi là polyme dạng thuỷ tinh – có giá trị biến dạng đàn hồi rất nhỏ dù có chịu tải trọng khá lớn. Về bản chất, biến dạng này tương tự biến dạng của chất rắn thấp phân tử. Nó xuất hiện do có sự thay đổi góc hoá trị và khoảng cách giữa các nguyên tử, nghĩa là có đặc trưng năng lượng. Những polyme như polystyren, polyvinyl clorua v.v... ở nhiệt độ phòng đều ở trong trạng thái này.

Ở trạng thái mềm cao, polyme vô định hình có khả năng biến dạng elastic, nghĩa là biến dạng thuận nghịch tới vài trăm phần trăm khi ứng suất tác dụng không lớn lắm. Ví dụ, các loại cao su và sản phẩm lưu hoá của chúng ở nhiệt độ thường đều ở trong trạng thái mềm cao.

Ở trạng thái chảy nhớt, polyme có thể biến dạng không thuận nghịch, thay đổi hình dạng dù lực tác dụng rất bé. Ở trạng thái này, polyme giống chất lỏng thấp phân tử về nhiều tính chất, nhưng có điểm khác là độ nhớt rất lớn. Chính vì vậy trạng thái vật lý này của polyme được gọi là trạng thái chảy nhớt.

Về nguyên tắc một polyme có thể ở cả 3 trạng thái, nó chuyển từ trạng thái này qua trạng thái khác khi nhiệt độ thay đổi. Ví dụ cao su tự nhiên ở nhiệt độ thấp hơn -70^0C là polyme thuỷ tinh rắn: khi có lực tác dụng nó biến dạng như một vật rắn thấp phân tử. Từ khoảng -30^0C đến 100 – 120^0C, cao su tự nhiên là một elastome điển hình, có khả năng biến dạng thuận nghịch lớn. Trên 120^0C nó bắt đầu biến dạng không thuận nghịch, nghĩa là chảy nhớt. Tuy nhiên, không phải polyme nào cũng có thể ở cả 3 trạng thái – một số loại polyme vô định hình chỉ có thể ở hai, thậm chí một trạng thái mà thôi.

Việc xác định khoảng nhiệt độ mà trong đó polyme ở trong một trạng thái vật lý nào đó là một bài toán thực tế quan trọng. Điều này cho phép xác định điều kiện tối ưu để gia công hoặc sử dụng sản phẩm polyme. Về đại thể

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

có vẻ dễ dàng: chỉ cần xác định tính chất biến dạng là có thể xác định được trạng thái vật lý của polyme. Nhưng ví dụ về biến dạng của vật thể Maxwell cho thấy không hoàn toàn như vậy: tuỳ thuộc vào thời gian tác dụng lực mà một vật thể (nhựa) có thể biến dạng đàn hồi hoặc không thuận nghịch. Vì vậy, trước khi xét đến các phương pháp xác định trạng thái vật lý của polyme cần phải xét kỹ các tính chất vật lý của chúng, trước hết là tính chất cơ học.

Đa số các polyme được sử dụng rộng rãi đều nằm trong trạng thái pha lỏng (vô định hình). Nó bao gồm các sản phẩm quan trọng trong kỹ thuật như PS, PVC, PMMA, PIB v.v...

Vì vậy, việc hiểu biết các tính chất vật lý của các polyme vô định hình trong bất kỳ trạng thái vật lý nào (thuỷ tinh, mềm cao hay chảy nhớt) là rất quan trọng cả trong gia công polyme thành sản phẩm lẫn khi sử dụng chúng. Xem xét đặc điểm của tính chất vật lý của polyme vô định hình mạch thẳng tốt nhất là ở trong trạng thái mềm cao, vì trạng thái này chỉ đặc trưng riêng cho các chất có phân tử dài, mềm dẻo và có những đặc điểm riêng biệt.

1.3.1. Hiện tượng hồi phục các tính chất cơ học của polyme

Khi xét bản chất biến dạng mềm cao của polyme, đã đề cập tới một số đặc điểm ở trạng thái này như khả năng biến dạng thuận nghịch rất lớn (tới 1000%), giá trị môđun đàn hồi thấp, hiệu ứng nhiệt dương trong quá trình kéo dãn elastome v.v... Một trong những đặc điểm đó là sự phụ thuộc của tính chất polyme vào chế độ tác động cơ học. Điều này thể hiện rõ khi kéo dãn vật thể Maxwell: nếu kéo nhanh, vật thể biến dạng thuận nghịch, còn nếu kéo chậm, nó sẽ biến dạng không thuận nghịch.

Theo các định luật nhiệt động học, mọi quá trình tự phát triển xảy ra trong hệ thống đều sẽ đưa hệ thống đến trạng thái cân bằng cuối cùng phù hợp với điều kiện bên ngoài. Nếu những điều kiện ngoài thay đổi thì trong hệ thống sẽ bắt đầu quá trình chuyển sang trạng thái cân bằng mới phù hợp với sự thay đổi đó. Cách thức và thời gian cần cho sự chuyển biến này phụ thuộc vào bản chất của hệ thống và nó lệch khỏi cân bằng ra sao. Ví dụ, khi có một lực gây biến dạng tác động lên mẫu polyme, sự cân bằng của mẫu bị phá vỡ và các hình thái sắp xếp của các đại phân tử trong mẫu trước đó được

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

coi là cân bằng sẽ trở nên không cân bằng nữa. Vì vậy kết quả của lực tác dụng là các hình thái cuộn lại của phân tử chuyển sang hình thái ít cuộn hơn, nghĩa là phân tử duỗi ra.

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

Quá trình phát triển và tháo bỏ biến dạng mềm cao của polyme là một quá trình hồi phục. Nó xảy ra càng nhanh nếu nhiệt độ càng cao và độ mềm dẻo của đại phân tử càng lớn. Điều này tương tự như chất khí: nếu đột ngột tăng thể tích có chứa khí, chất khí sẽ tràn ngập khoảng trống mới xuất hiện. Hiện tượng này chỉ xảy ra sau một khoảng thời gian nhất định, khi các phân tử khí do các chuyển động nhiệt phân bố lại đều khắp trong toàn bộ thể tích. Nhiệt độ càng cao thì năng lượng chuyển động nhiệt càng lớn, tốc độ các phân tử khí càng lớn và hệ thống càng nhanh đến trạng thái cân bằng. Mặt khác nếu kích thước các phân tử khí càng lớn thì chúng chuyển động càng chậm ở cùng một nhiệt độ.

Như vậy với cùng một mức độ lệch khỏi trạng thái cân bằng, hệ thống nào có nhiệt độ cao hơn, hoặc có kích thước các phần tử động học nhỏ hơn, hoặc năng lượng tương tác giữa các phần tử nhỏ hơn (tức là độ nhớt nhỏ hơn) thì sẽ nhanh chóng trở lại cân bằng hơn.

Như đã nêu trên, polyme có độ nhớt rất lớn, kích thước các phần tử động học cũng lớn (trong biến dạng mềm cao đó là các đoạn). Vì vậy polyme được đặc trưng bởi tổ hợp các tính chất cơ học – hồi phục sẽ được xét dưới đây.

Đàn hồi sau tác dụng (sự chảy dẻo)

Nếu ta đặt một ứng suất kéo cố định lên mẫu polyme thì độ dài mẫu sẽ dần dần tăng lên (Hình 1.7,1a).

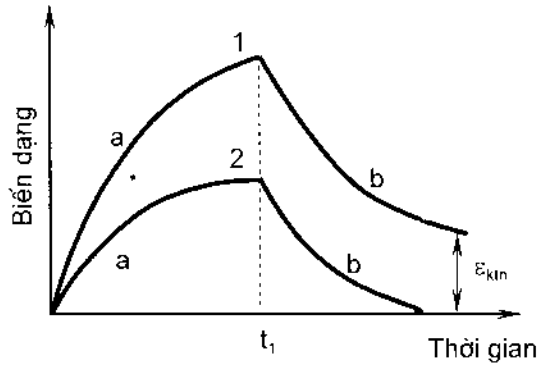
Hiện tượng này được phát hiện cách đây hơn 100 năm và được gọi là đàn hồi sau tác dụng vì các tính chất đàn hồi của mẫu không thể hiện ngay lập tức mà sau một thời gian dài kể từ khi bắt đầu tác dụng lực. Nguyên nhân của hiện tượng này mới được xác định cách đây không lâu, sau khi các đặc điểm về cấu trúc của vật thể polyme được làm rõ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Hình 1.7. Đường cong đàn hồi sau tác dụng.

1. Polyme mạch thẳng
2. Polyme mạch không gian

ε_{kin} – Biến dạng dư không thuận nghịch



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

Thực vậy, khi thời gian tác dụng lực đủ lớn, đặc tính của đường cong đàn hồi sau tác dụng có thay đổi – nó dần dần tiến tới đường thẳng. Điều này chỉ ra sự thiết lập một quá trình ổn định. Quá trình này chỉ có thể là chảy, nghĩa là sự phát triển của biến dạng dẻo không thuận nghịch. Nếu vào thời điểm t_1 ngừng tác dụng lực kéo, mẫu sẽ co lại dần dần, tuy nhiên nó không thể trở lại kích thước ban đầu. Sau một thời gian nào đó mẫu sẽ không co lại nữa và vẫn còn dài hơn kích thước khi chưa bị kéo dãn (đoạn ε_{kin}, hình 1.7,1b). Như vậy ta thấy rõ biến dạng chảy không thuận nghịch phát triển đồng thời với biến dạng mềm cao thuận nghịch. Nguyên nhân phát triển biến dạng không thuận nghịch như sau: trong mẫu polyme vô định hình mạch thẳng bị kéo dãn, sau một khoảng thời gian nào đó sẽ thiết lập một cân bằng giữa lực cơ học có tác dụng kéo duỗi các cuộn đại phân tử và làm chúng dịch chuyển tương đối với nhau, với chuyển động nhiệt có xu hướng làm đại phân tử cuộn lại. Kết quả là các đại phân tử đã duỗi ra một phần bắt đầu chuyển động chậm chạp mà không thay đổi mức độ cuộn trung bình của chúng nữa – bắt đầu quá trình chảy nhớt trong mẫu chịu ứng suất.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Như vậy biến dạng chung của mẫu trình bày trong hình 1.7,1.a bao gồm 2 thành phần: thuận nghịch (biến dạng mềm cao – đàn hồi elastic) và không thuận nghịch (chảy). Thành phần thuận nghịch đạt tới một giá trị nhất định phụ thuộc vào đại lượng ứng suất và môđun elastic của polyme. Thành phần không thuận nghịch sẽ càng lớn nếu ứng suất tác dụng càng lâu. Ngoài ra nó còn phụ thuộc vào độ nhớt của polyme, nghĩa là vào nhiệt độ và tương tác giữa các phân tử.

Trên hình 1.7 cũng thể hiện tính cách của polyme với các liên kết hoá học thưa thớt giữa các phân tử trong những điều kiện tương tự (Hình 1.7, 2a và b). Do có mạng lưới liên kết các phân tử thành một thể thống nhất, khả năng chúng dịch chuyển tương đối với nhau bị loại trừ. Vì vậy sự chảy nhớt không thể xảy ra nếu không có phá huỷ cấu trúc. Sự dãn dài xảy ra trong mạng không gian phân tử hoàn toàn do các đoạn phân tử trước đó cuộn lại nay duỗi dài ra dưới tác dụng của ứng suất kéo. Sau khi đạt tới cân bằng giữa tác dụng kéo ra của ứng suất và tác dụng cuộn lại của chuyển động nhiệt, mẫu không tiếp tục biến dạng nữa và độ dãn dài trở nên cố định, nghĩa là đã thiết lập trạng thái ứng suất cân bằng. Sau khi ngừng tác động lực, độ dãn dài giảm dần đến 0 vì các đoạn thẳng trong mạng lưới lại cuộn lại và sự phân bố ban đầu của các hình thái sắp xếp được khôi phục. Polyme tạo cấu trúc càng nhiều, nghĩa là khoảng cách giữa các nút của mạng lưới càng ngắn, thì đại lượng biến dạng càng nhỏ. Điều này cho phép bằng các tác động cơ học tương tự xác định mật độ mạng lưới không gian của polyme.

Đặc tính các đường cong đàn hồi sau tác dụng thay đổi rất lớn theo nhiệt độ thí nghiệm. Như trên đã nói, tốc độ xây dựng lại các cấu trúc không chỉ phụ thuộc vào ứng suất cơ học mà cả vào tỷ lệ giữa năng lượng tương tác giữa các phân tử và năng lượng chuyển động nhiệt. Nhiệt độ tăng sẽ làm tăng năng lượng chuyển động nhiệt, thúc đẩy quá trình duỗi thẳng và chuyển dịch của các đại phân tử và các bó đại phân tử trong trạng thái chịu ứng suất. Vì vậy khi nhiệt độ tăng thì quá trình đàn hồi sau tác dụng sẽ phát triển nhanh hơn, còn khi nhiệt độ hạ đến mức đủ lạnh, quá trình này sẽ chậm lại đến mức hầu như không nhận thấy.

Hồi phục ứng suất

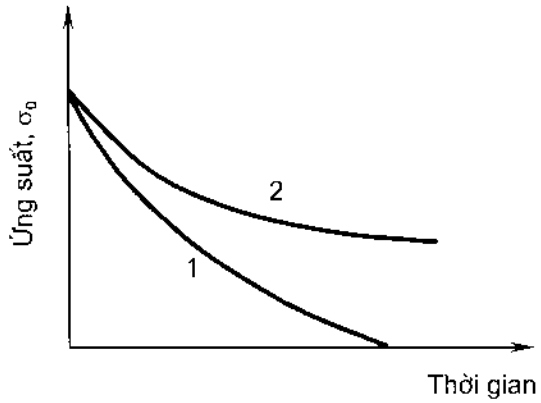
Nếu kéo nhanh một mẫu polyme vô định hình mạch thẳng đến một độ dài nào đó thì ứng suất cơ học cần thiết để giữ cho độ dài này không đổi sẽ giảm dần theo thời gian (Hình 1.8).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

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

Hình 1.8. *Đường cong hồi phục ứng suất*

1. Polyme mạch thẳng;
2. Polyme mạch không gian



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

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

Ở trạng thái kéo căng, dưới tác dụng của chuyển động nhiệt, trong mẫu dần dần xảy ra sự sắp xếp lại các đoạn. Đây là quá trình tự phát triển đưa mẫu đến một trạng thái cân bằng mới phù hợp với điều kiện bên ngoài. Sự sắp xếp lại các đoạn trước hết dần dần khôi phục lại các khoảng cách nguyên tử và các đại lượng góc hoá trị ban đầu. Điều này xảy ra được là do sự chuyển từ từ qua vô số hình thái sắp xếp, từ cuộn chặt đến duỗi dần ra của các đại phân tử và các bó phân tử. Sự biến dạng các liên kết (yếu tố năng lượng) được thay thế dần bởi sự sắp xếp lại của các đơn vị động học, một hình dạng mới của đại phân tử (yếu tố entropi). Quá trình này làm giảm

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

mạnh lực giữ mẫu ở độ dãn dài cho trước. Khi thời gian tác dụng của ứng suất đủ lớn, do sự cản trở của lực kéo ngày càng giảm, chuyển động nhiệt (yếu tố entropi) bắt đầu làm các phân tử (trước đó bị kéo duỗi thẳng) dần dần cuộn lại. Quá trình cuộn phân tử lại này kèm theo sự trượt của chúng với nhau, nghĩa là các phân tử bắt đầu dịch chuyển không thuận nghịch. Đây chính là biến dạng chảy. Kết quả là ứng suất cần thiết để duy trì độ dãn dài ban đầu tiếp tục giảm xuống. Hậu quả của tất cả sự sắp xếp lại cấu trúc polyme kể trên là hình dạng mẫu thay đổi (không thuận nghịch) phù hợp với độ dãn dài đã cho.

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

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

Đối với polyme không gian, sự chảy nhớt bị loại trừ, do đó hồi phục ứng suất chỉ diễn biến đến một giá trị ứng suất nào đó (Hình 1.8, đường 2). Mạng không gian càng dày thì giá trị ứng suất giới hạn này càng lớn. Do không có chảy nhớt, mẫu polyme mạng không gian sau khi tháo tải sẽ dần dần khôi phục hoàn toàn hình dạng ban đầu, không phụ thuộc độ dài của quá trình hồi phục.

Ta hãy xét vật thể Maxwell trong điều kiện hồi phục ứng suất. Biết rằng biến dạng chung của vật thể Maxwell là:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau . E} \cdot \sigma ,$$

trong đó: τ – Thời gian hồi phục

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Giả sử rằng mẫu có thể kéo dãn tức thời ($t \ll \tau$), thành phần chảy nhớt có thể bỏ qua, sau khi tích phân ta có:

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 E \quad \text{(định luật Hook).}$$

Trong điều kiện hồi phục ứng suất, biến dạng không đổi, $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$, ta có:

$$0 = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau.E}\cdot\sigma .$$

Tích phân từ $0 \to t$ và $\sigma_0 \to \sigma$ đưa đến phương trình

$$\sigma = \varepsilon_0.E.e^{-t/\tau} \text{ hay } \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-t/\tau} .$$

Định luật hàm số mũ này có ý nghĩa rất lớn và được gọi là phương trình hồi phục ứng suất Maxwell. Theo định luật này có thể tính được giá trị ứng suất trong mẫu ở bất kỳ thời điểm t nào, chỉ cần biết giá trị ứng suất ban đầu σ_0 và thời gian hồi phục τ. Cũng theo phương trình này có thể xác định ý nghĩa vật lý của thời gian hồi phục. Cho $\tau = t$, khi đó:

$$\sigma = \sigma_0.e^{-1} \Rightarrow \sigma = \frac{\sigma_0}{e} .$$

Như vậy thời gian hồi phục là độ dài của một quá trình trong đó ứng suất ban đầu giảm đi e lần ($e \approx 2{,}72$). Nói tổng quát, thời gian hồi phục là độ dài của một quá trình trong đó đại lượng được đo giảm đi e lần so với giá trị ban đầu của nó. Thời gian hồi phục là đại lượng đặc trưng cho quá trình hồi phục, nó tiện lợi hơn bản thân độ dài của toàn bộ quá trình. Vì vậy, nó được sử dụng rộng rãi khi phân tích các hiện tượng hồi phục. Điều này đặc biệt thuận tiện với những polyme có thời gian hồi phục dài hàng tháng, thậm chí hàng năm.

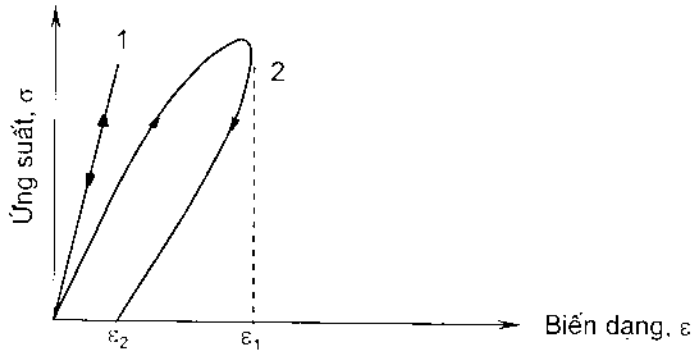
1.3.2. Hiện tượng hồi phục khi lực tác dụng theo chu kỳ

a. Vòng trễ đàn hồi

Nếu kéo dãn dần một mẫu polyme vô định hình, sau đó giảm dần lực tác dụng với cùng một tốc độ như khi kéo thì mẫu đó đầu tiên sẽ biến dạng, rồi sẽ trở về trạng thái ban đầu nếu sự chảy không xảy ra. Nếu sự phát triển biến dạng xảy ra đồng thời với ứng suất thì các giá trị biến dạng trong các

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

quá trình tăng và giảm ứng suất sẽ bằng nhau tại các giá trị ứng suất như nhau (Hình 1.9, đường 1). Đó là trường hợp biến dạng đàn hồi theo định luật Hook của vật rắn. Nhưng do có quá trình hồi phục, các giá trị biến dạng tương ứng với các tải trọng như nhau, trong quá trình tăng và giảm ứng suất sẽ không bằng nhau (Hình 1.9, đường 2). Khi ứng suất tăng nhanh thì sự tăng độ biến dạng nhỏ hơn khi ứng suất tăng chậm; ngược lại khi ứng suất giảm nhanh thì sự giảm độ biến dạng lại nhỏ hơn khi ứng suất giảm chậm.



Hình 1.9. *Đường cong kéo dãn vật rắn thấp phân tử (1) và polyme vô định hình mạch thẳng (2)*

Như vậy các giá trị biến dạng ở hình 1.9 (đường 2) không phải là giá trị cân bằng. Đó là vì bất cứ một sự sắp xếp lại nào của đại phân tử (tức là sự thay đổi các hình thái sắp xếp tạo ra biến dạng mềm cao) đều phải có thời gian. Do đó đường 2 được gọi là vòng trễ.

Nhìn trên đồ thị có thể thấy khi giảm ứng suất đến 0, giá trị biến dạng không trở về gốc toạ độ mà đạt tới một giá trị $\varepsilon_2 \neq 0$ xác định. Giá trị ε_2 có thể được coi là biến dạng dư không thuận nghịch. Tuy nhiên nếu quan sát kỹ mẫu đã được tháo tải thì sẽ thấy ε_2 giảm dần, và nếu chu kỳ tăng – giảm tải trọng đủ nhanh để biến dạng chảy không kịp phát triển thì giá trị ε_2 sẽ giảm đến 0. Do đó ε_2 còn được gọi là biến dạng dư biểu kiến.

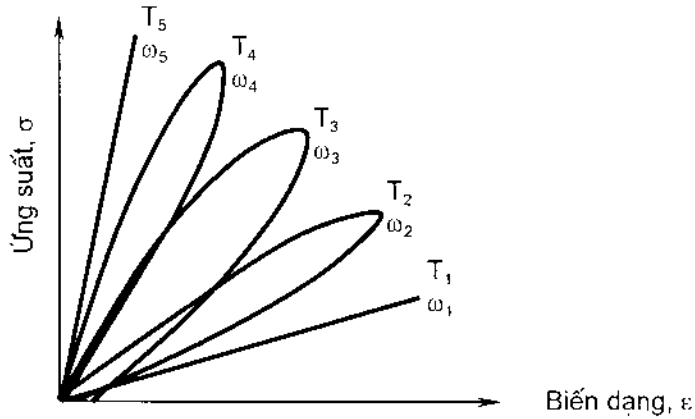
Trong các hệ thống mà quá trình chảy nhớt có thể bỏ qua (polyme mạng không gian, polyme mạch thẳng với tác động khá nhanh) hình dạng và diện tích vòng trễ (tức là mức độ chậm pha của biến dạng so với giá trị cân bằng) phụ thuộc vào tốc độ tăng giảm ứng suất. Tốc độ tăng tải trọng càng nhỏ, giá trị của biến dạng khi tăng và giảm tải trọng càng ít phân biệt, vòng

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

trễ càng hẹp và có diện tích càng nhỏ. Trong trường hợp này giá trị biến dạng khá lớn (Đường 1, 2, hình 1.10). Hiển nhiên là trong khoảng thời gian đủ lớn, khi tải trọng tăng từ 0 đến giá trị cực đại, các quá trình biến đổi hình thái sắp xếp của đại phân tử phù hợp với các giá trị tải trọng tăng dần đều kịp xảy ra. Hoàn toàn tương tự, khi giảm tải trọng từ từ các đại phân tử cũng kịp cuốn lại cho đến khi tải trọng bằng 0.

Nếu cũng mẫu polyme đó chịu tác dụng của một tải trọng rất nhanh và sau đó tháo tải cũng nhanh thì đại lượng biến dạng sẽ không lớn (khi tác động nhanh polyme có vẻ cứng hơn) và diện tích vòng trễ cũng sẽ bé, thậm chí vòng trễ suy biến thành đường thẳng (Hình 1.10, đường 4,5). Chỉ có ở một tốc độ tăng giảm tải trọng trung gian nào đó sự khác biệt giữa giá trị biến dạng khi tăng và khi giảm tải trọng mới đạt giá trị cực đại. Như vậy với giá trị tuyệt đối của ứng suất tác dụng như nhau, diện tích vòng trễ sẽ đạt giá trị cực đại khi chu trình tác dụng tháo tải được tiến hành với một tốc độ trung gian nào đấy. Khi đó đại lượng biến dạng sẽ là trị số trung gian giữa hai trường hợp trên.

Nhiệt độ cũng có ảnh hưởng tương tự đến diện tích vòng trễ. Nếu tốc độ tác dụng và tháo lực không đổi, nhiệt độ tăng lên sẽ làm tăng độ linh động của các đoạn đại phân tử, tăng tốc độ biến đổi hình thái sắp xếp. Kết quả là tốc độ phát triển biến dạng mềm cao tăng lên, và ở nhiệt độ đủ lớn, nó sẽ không bị chậm trễ so với tốc độ tác dụng lực (Hình 1.10, đường 1).



***Hình 1.10**. Sự phụ thuộc của vòng trễ đàn hồi vào tốc độ tác dụng lực ω và nhiệt độ T. ($\omega_1<\omega_2<\omega_3<\omega_4<\omega_5$; $T_1>T_2>T_3>T_4>T_5$).*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Nếu giảm dần nhiệt độ, độ linh động của các đoạn đại phân tử cũng giảm do độ nhớt của hệ thống tăng lên. Đến một nhiệt độ nào đó đủ thấp, lực tác dụng không thể kéo dãn đại phân tử hoặc các bó ra nữa. Biến dạng khi đó sẽ được xác định bởi sự thay đổi khoảng cách nguyên tử và các góc hoá trị trong đại phân tử. Vì vậy giá trị biến dạng sẽ nhỏ, giá trị của nó trong quá trình tác động lực và tháo tải sẽ trùng nhau. Loại biến dạng này đặc trưng cho các vật thể rắn và có bản chất năng lượng (Hình 1.10 đường 5).

Ở một nhiệt độ trung gian nào đó, khi biến dạng xảy ra với tốc độ đủ lớn nhưng muộn hơn sự thay đổi ứng suất, thì diện tích vòng trễ sẽ là cực đại. Hiển nhiên là ở nhiệt độ này các đại phân tử đã thể hiện một độ linh động nhất định nhưng còn bị hạn chế bởi độ nhớt khá cao của hệ thống, sự thay đổi hình thái sắp xếp còn khó khăn.

Nguyên nhân của hiện tượng trễ là sự chênh lệch tốc độ của hai quá trình: tác động của lực bên ngoài và sự sắp xếp lại cấu trúc bên trong polyme. Thay đổi nhiệt độ hoặc thay đổi tốc độ tác động của ngoại lực đều có ảnh hưởng như nhau đối với sự chênh lệch tốc độ nói trên, và đó là nét đặc trưng của tất cả các quá trình trễ cơ học.

Diện tích vòng trễ có ý nghĩa đặc biệt và có thể tính theo công thức:

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

trong đó: σ_1 – Hàm mô tả sự thay đổi ứng suất trong quá trình tăng

σ_2 – Hàm mô tả sự thay đổi ứng suất trong quá trình giảm

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – Biến dạng cuối ứng với quá trình tăng và giảm ứng suất.

Mặt khác biết rằng: $d\varepsilon = \dfrac{dl}{l}$, $\sigma = \dfrac{F}{S}$.

Ta có: $\sigma\, d\varepsilon = \dfrac{F.dl}{l.S} = \dfrac{dA}{V}$,

trong đó: F – Lực tác dụng

S, V – Điện tích mặt cắt và thể tích mẫu

A – Công biến dạng

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Như vậy, tích phân thứ nhất là công cần thiết do ngoại lực thực hiện để kéo dãn mẫu đến biến dạng ε_1 quy cho một đơn vị thể tích mẫu (mật độ công), còn tích phân thứ hai là mật độ công giải phóng ra khi mẫu co lại tới biến dạng ε_2. Diện tích vòng trễ là hiệu số mật độ công kéo dãn mẫu và giải phóng ra khi mẫu co. Diện tích vòng trễ càng lớn thì công còn lại trong mẫu khi kết thúc chu kỳ kéo – tháo tải càng lớn. Phần công này chỉ có thể biến thành nhiệt năng và làm cho mẫu nóng lên. Do đó sự phụ thuộc của diện tích vòng trễ vào tốc độ tác dụng lực và nhiệt độ cho phép dự đoán về các quá trình tạo nhiệt và mất mát năng lượng cơ học khi polyme biến dạng trong các điều kiện nhiệt độ và tải trọng động khác nhau.

b. Hiện tượng hồi phục khi có tải trọng động

Trong thực tế polyme thường phải chịu tác động của các lực biến đổi cả về trị số lẫn tốc độ tác dụng, nghĩa là tác động tuần hoàn. Vì các tác động tuần hoàn chính là sự lặp lại các chu kỳ biến dạng nên chúng gắn liền với hiện tượng trễ trong polyme.

Bất kỳ một tác động tuần hoàn nào cũng có thể phân tích thành tổng của các tác động hình sin với biên độ và tần số xác định (bằng cách phân giải thành dãy Fourrier). Vì vậy ta có thể xét lực tác dụng theo chu kỳ $\sigma = \sigma_0 Sin\omega t$ lên mẫu polyme vô định hình mạch thẳng (σ_0 – biên độ của ứng suất, $\omega = 2\pi/T$ – tần số, T – chu kỳ dao động của ứng suất, t – thời gian).

Thực nghiệm cho thấy chỉ sau một số ít chu kỳ tác động của lực hình sin, biến dạng của mẫu polyme cũng bắt đầu thay đổi theo quy luật tương tự:

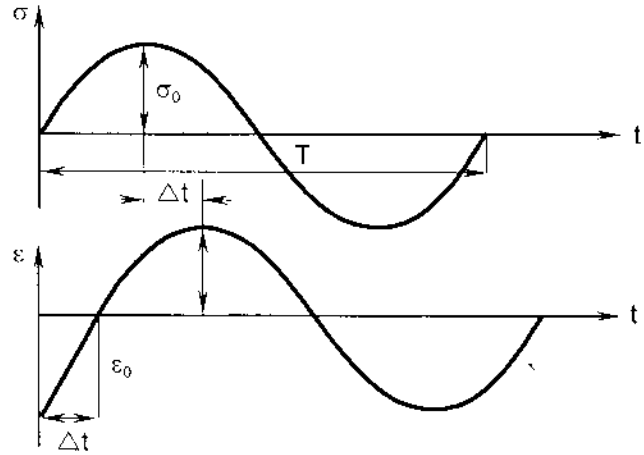
$$\varepsilon = \varepsilon_0 Sin(\omega t - \varphi),$$

trong đó: ε_0 – Biên độ biến dạng

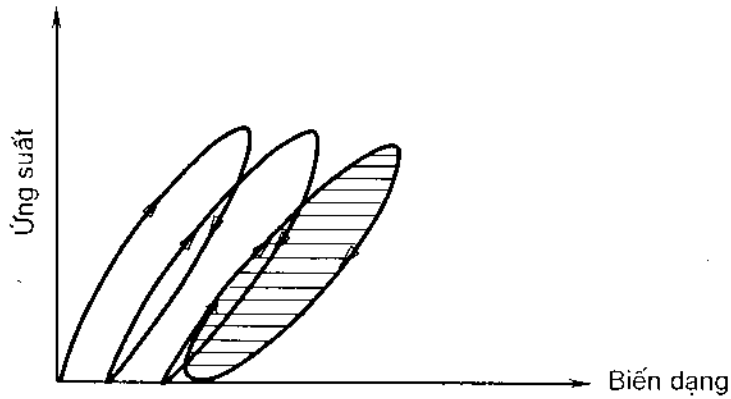
φ – Góc lệch pha giữa ứng suất và biến dạng.

Trên hình 1.11 thấy rõ đồ thị hình sin biểu diễn biến dạng lệch sang phải so với đường sin biểu diễn ứng suất một đại lượng thời gian $\Delta t = \dfrac{\varphi}{\omega} = \dfrac{\varphi}{2\pi} \cdot T$ nghĩa là biến dạng thay đổi theo một quy luật tương tự ứng suất nhưng muộn hơn về thời gian. Sự muộn này đặc trưng bởi một đại lượng góc lệch pha φ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.11. *Sự lệch pha giữa ứng suất và biến dạng.*



Hình 1.12. *Vòng trễ đàn hồi khi lực tác dụng tuần hoàn.*

Trong trường hợp lực tác dụng tuần hoàn, trong mỗi chu kỳ riêng biệt đều xảy ra hiện tượng trễ như mô tả ở trên và được đặc trưng bởi diện tích vòng trễ. Xét trường hợp các chu kỳ tác dụng – tháo tải liên tiếp nhau (Hình 1.12). Sau chu kỳ đầu tiên còn lại một độ dãn dài ε_1 nào đó (biến dạng dư biểu kiến). Chu kỳ thứ hai bắt đầu với mẫu dài hơn. Sau chu kỳ thứ hai này, biến dạng dư biểu kiến sẽ lớn hơn ε_1 nhưng không nhiều. Sau vài chu kỳ, giá trị biến dạng dư biểu kiến dần dần ổn định và vòng trễ sẽ có dạng elip bền vững (Hình 1.12 phần gạch chéo). Diện tích elip được tính theo công thức:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$S = \pi \varepsilon_0 \sigma_0 Sin\varphi .$$

Nhận thấy rằng diện tích vòng trễ phụ thuộc vào đại lượng biên độ ứng suất, biên độ biến dạng và góc lệch pha. Góc lệch pha càng lớn thì sự mất mát năng lượng cơ học khi biến dạng càng lớn. Về phần mình, biên độ biến dạng và góc lệch pha φ lại phụ thuộc nhiệt độ và thời gian tác động của lực.

Ở nhiệt độ khá thấp, tốc độ sắp xếp lại các phần tử động học trong đại phân tử rất nhỏ. Khi đó sự thay đổi hình thái sắp xếp thực tế không xảy ra, còn biến dạng của polyme chính là hậu quả của sự thay đổi góc hoá trị và độ dài liên kết trong phân tử dưới tác dụng của ngoại lực. Biến dạng này phát triển tức thời và trùng pha với sự thay đổi ứng suất. Có nghĩa là ở vùng nhiệt độ thấp góc lệch pha bằng 0.

Ở các nhiệt độ cao hơn, tốc độ tác động của lực (với tần số không đổi) không còn quá lớn so với tốc độ sắp xếp lại cấu trúc. Vì vậy, bên cạnh biến dạng đàn hồi thông thường còn có biến dạng mềm cao gây nên bởi sự thay đổi hình thái sắp xếp và duỗi dài của đại phân tử. Chừng nào tốc độ thay đổi hình thái sắp xếp còn nhỏ hơn tốc độ tác động lực thì còn quan sát thấy sự chậm pha của biến dạng so với ứng suất. Khi nhiệt độ tăng dần, tốc độ sắp xếp lại cấu trúc dần dần vượt quá tốc độ tác động lực, và góc lệch pha sau khi đạt giá trị cực đại sẽ giảm dần đến 0.

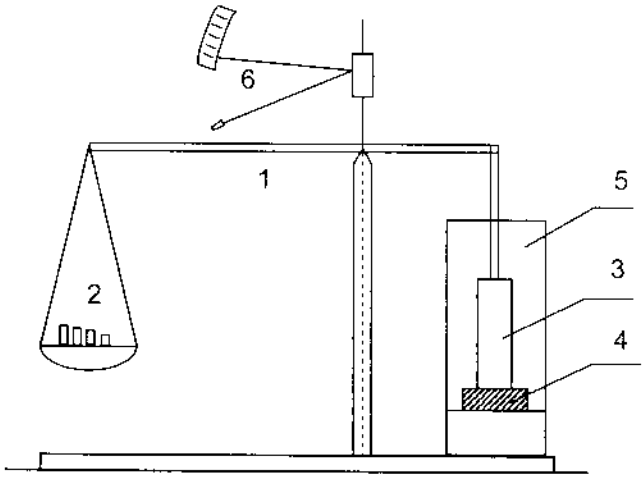
Sự phụ thuộc của diện tích vòng trễ vào nhiệt độ và thời gian như trên có ý nghĩa rất lớn khi đánh giá trạng thái vật lý của polyme vô định hình cũng như khi xét tính chất sử dụng của chúng. Ví dụ khi chọn dây curoa truyền động bằng vật liệu polyme, điều kiện làm việc của dây (nhiệt độ và tốc độ tác động lực) phải được chọn sao cho giá trị của chúng tạo nên vòng trễ có diện tích nhỏ nhất. Nếu không một phần năng lượng của bộ truyền động sẽ bị mất đi do biến thành nhiệt và làm giảm hiệu suất động cơ. Ngược lại, trong trường hợp sử dụng vật liệu polyme làm tấm đệm chống rung, nếu điều kiện làm việc (nhiệt độ và tần số rung) trùng hợp với điều kiện xuất hiện vòng trễ với diện tích lớn nhất thì phần lớn năng lượng cơ học của sự rung sẽ biến thành nhiệt năng và toả vào môi trường xung quanh. Như vậy hiệu quả giảm rung sẽ đạt được.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

1.3.3. Các phương pháp xác định trạng thái vật lý của polyme

Các trạng thái vật lý của polyme có thể được xác định bằng nhiều phương pháp: dựa trên sự xác định giá trị và tính chất biến dạng (phương pháp cơ nhiệt và tần số – nhiệt) dựa trên sự thay đổi các tính chất theo nhiệt độ: thể tích (phương pháp dilactomet), hệ số nở khối, nhiệt dung riêng.v.v...

Trong các phương pháp trên, phổ biến nhất là phương pháp cơ nhiệt. Phương pháp này dựa trên việc xác định sự phụ thuộc của biến dạng mẫu polyme vào nhiệt độ trong điều kiện lực tác dụng cố định và tốc độ đốt nóng mẫu không đổi. Hai điểm này đặc biệt quan trọng vì trạng thái polyme phụ thuộc rất lớn vào đó (các tính chất trễ cơ học).



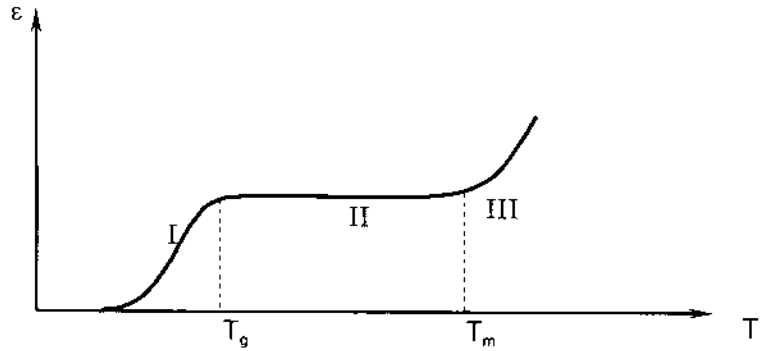
Hình 1.13. *Cân Carghin–Sokolova*

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

Phương pháp cơ nhiệt để xác định trạng thái vật lý của polyme do Carghin và Sokolova đề xuất, dựa trên dụng cụ được đặt tên là cân Carghin–Sokolova (Hình 1.13). Ở trạng thái ban đầu các quả cân 2 cân bằng với trọng lượng của thanh hình trụ 3, do đó mẫu polyme 4 không chịu tải trọng (nén). Khi lấy bớt một quả cân, tải trọng nén lên mẫu polyme sẽ tăng tương ứng. Tải trọng này được duy trì trong một thời gian cố định cho cả thí nghiệm. Khi mẫu biến dạng, cánh tay đòn của cân sẽ dịch chuyển và sự dịch chuyển này được ghi lại nhờ hệ thống quang học 6. Sau khi ghi lại biến dạng ở thời

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

điểm kết thúc khoảng thời gian đã chọn, quả cân được đặt trở lại và mẫu polyme trở về trạng thái không tải. Tiếp tục đưa nhiệt độ lên với tốc độ gia nhiệt không đổi, phép đo biến dạng như trên được lặp lại ở nhiệt độ cao hơn. Kết quả các phép đo cho ta đường cong phụ thuộc của biến dạng vào nhiệt độ. Đường cong này được gọi là đường cong cơ nhiệt (Hình 1.14).



Hình 1.14. *Đường cong cơ nhiệt của polyme.*

Đường cong cơ nhiệt cho phép xác định trạng thái vật lý của mẫu polyme trong khoảng nhiệt độ nào đó dưới một chế độ tác động cơ học đã chọn. Nó cũng cho phép xác định khoảng nhiệt độ chuyển từ trạng thái vật lý này sang trạng thái vật lý khác của polyme. Nhiệt độ chuyển từ trạng thái thuỷ tinh sang trạng thái mềm cao gọi là nhiệt độ hoá thuỷ tinh (T_g), nhiệt độ chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái chảy nhớt gọi là nhiệt độ chảy nhớt (T_m).

Cần chú ý rằng các nhiệt độ T_g và T_m của polyme không phải là hằng số xác định như trường hợp nhiệt độ chuyển pha (nóng chảy hoặc bay hơi) của chất thấp phân tử. Như đã biết khi một vật chuyển pha, các tính chất nhiệt động của nó thay đổi đột biến, đồng thời trật tự sắp xếp của các phần tử trong vật đó cũng bị đảo lộn. Nhưng khi polyme vô định hình thay đổi trạng thái vật lý thì đó chỉ là sự thay đổi trong phạm vi một pha. Các trạng thái vật lý của polyme vô định hình chỉ khác nhau về tính chất dao động nhiệt của các phần tử động học chứ không khác nhau về trật tự sắp xếp các phần tử đó.

Trong trạng thái thuỷ tinh (vùng I, hình 1.14) chỉ có dao động nhiệt của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng. Do

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

nhiệt độ thấp, độ nhớt cao, các phần tử động học không linh động, sự thay đổi hình thái sắp xếp không thể xảy ra. Biến dạng xảy ra do thay đổi góc hoá trị và độ dài liên kết các nguyên tử dưới tác dụng của ngoại lực.

Khi nhiệt độ tăng dần đến nhiệt độ hoá thuỷ tinh, khả năng quay quanh các trục liên kết của phân tử cũng xuất hiện. Dao động của các đoạn có thể dẫn đến những sự chuyển dịch đáng kể của chúng trong không gian, làm thay đổi hình thái sắp xếp của đại phân tử. Như vậy trong polyme bắt đầu phát triển biến dạng mềm cao. Tất nhiên độ linh động của các đoạn không tăng đột biến mà tăng từ từ, do đó sự chuyển tiếp từ trạng thái thuỷ tinh sang trạng thái mềm cao xảy ra trong một khoảng nhiệt độ khá rộng; khoảng này được gọi là khoảng hoá thuỷ tinh. Một khoảng nhiệt độ tương tự cũng đặc trưng cho sự chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái chảy nhớt.

Độ linh động của các đoạn tăng dần theo nhiệt độ làm xuất hiện chuyển động tịnh tiến của các đoạn đó và sự biến đổi hình thái sắp xếp trở nên dễ dàng hơn. Bên cạnh biến dạng đàn hồi và mềm cao, ngoại lực bắt đầu gây ra sự chuyển dịch không thuận nghịch của các đại phân tử – polyme chuyển dần sang trạng thái chảy nhớt.

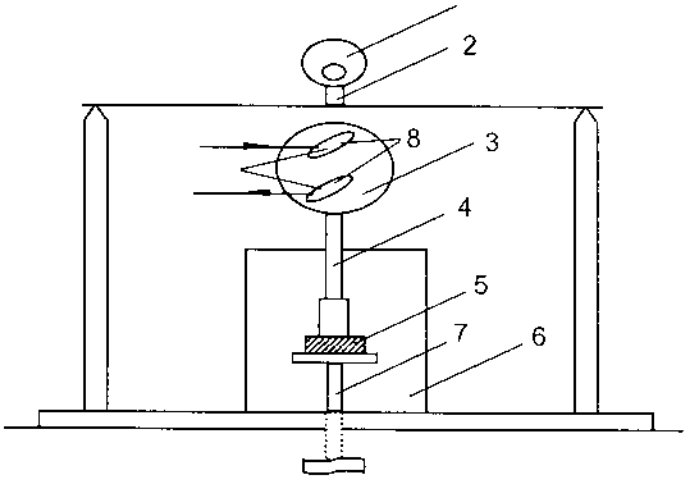
Hiện nay không có phương pháp chung được thừa nhận để xác định nhiệt độ hoá thuỷ tinh và nhiệt độ chảy nhớt theo các đường cong cơ nhiệt. Thông thường các nhiệt độ này được xác định theo nhiệt độ mà ở đó biến dạng mềm cao hoặc biến dạng dẻo đạt đến đại lượng 5%. Một số phương pháp khác xác định chúng theo điểm cắt của tiếp tuyến đoạn tăng lên trên đường cong cơ nhiệt với trục hoành, hoặc theo vị trí điểm uốn trên đường cong đó.

Cần chú ý rằng giá trị của T_g và T_m của cùng một polyme xác định theo đường cong cơ nhiệt có thể khác nhau phụ thuộc vào thời gian tác dụng của lực trong mỗi một lần đo.

Việc đánh giá trạng thái vật lý và nhiệt độ chuyển trạng thái của polyme theo đường cong cơ nhiệt cho phép tìm điều kiện gia công và sử dụng nó một cách tối ưu. Ví dụ polyme có khoảng nhiệt độ mềm cao lớn có thể sử dụng để chế tạo sản phẩm có dạng cao su. Polyme có nhiệt độ chảy nhớt thấp sẽ dễ dàng gia công hơn.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Ngoài cân Carghin–Sokolova còn có một số dụng cụ tương tự như consistomet Hepler, dụng cụ Xetlin v.v... Trong các dụng cụ này đại lượng lực tác dụng lên mẫu polyme là cố định, nhưng thời gian tác dụng có thể khác nhau.



Hình 1.15. *Sơ đồ dụng cụ xác định trạng thái vật lý của polyme bằng phương pháp nhiệt độ – tần số.*

1. Quả nặng lệch tâm
2. Cột đỡ
3. Lò xo nhíp
4. Thanh hình trụ
5. Mẫu polyme
6. Ổn định nhiệt
7. Trụ đỡ điều chỉnh độ cao mẫu
8. Hệ thống gương

Phương pháp khác đánh giá trạng thái vật lý của polyme là xác định sự phụ thuộc của biến dạng vào nhiệt độ và tần số tác dụng lực (gọi là phương pháp nhiệt độ – tần số). Nó cũng dựa trên sự thiết lập đặc tính biến dạng của polyme ở các nhiệt độ khác nhau nhưng khác với phương pháp cơ nhiệt ở chỗ ngoại lực biến đổi theo chu kỳ. Vì vậy đại lượng được đo là biên độ biến dạng. Những nghiên cứu đầu tiên về sự phụ thuộc của biến dạng vào nhiệt độ và tần số được Alexandrov và Lazurkin tiến hành năm 1939. Sơ đồ nguyên lý của dụng cụ đo được trình bày trên hình 1.15.

Quả nặng lệch tâm 1 được quay với tốc độ từ 0,1 đến 1000 vòng/phút và ép xuống lò xo dạng nhíp 3 qua cột 2. Đầu kia lò xo ép xuống mẫu 5 qua

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

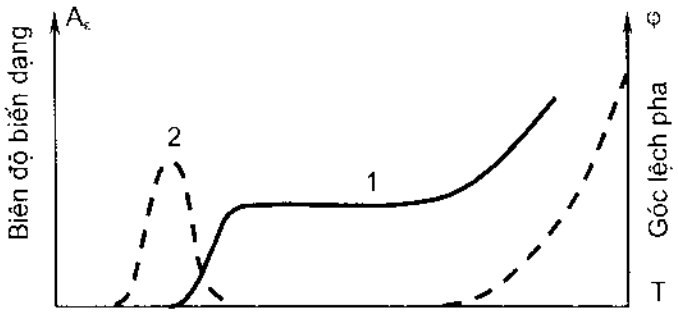
thanh hình trụ 4. Biến dạng của lò xo phải vượt quá biến dạng cực đại của mẫu nhiều lần, có vậy tải trọng đặt lên mẫu mới không bị ảnh hưởng bởi biến dạng của mẫu.

Giá trị biến dạng của mẫu và lò xo được ghi lại qua hệ thống hai gương 8 quay trong hai mặt phẳng vuông góc với nhau. Sự phụ thuộc của biên độ biến dạng mẫu vào nhiệt độ có dạng ở hình 1.16.

Đây chính là đường cong cơ nhiệt nhưng nhận được trong điều kiện tải trọng biến đổi theo chu kỳ.

Phương pháp nhiệt độ – tần số cho phép theo dõi và đánh giá các tính chất trễ cơ học của polyme. Trước hết phương pháp này cho ta thấy sự thay đổi của góc lệch pha φ theo nhiệt độ (Hình 1.16).

Ở trạng thái thuỷ tinh, giá trị biến dạng nhỏ và thay đổi cùng pha với ứng suất. Vì vậy góc lệch pha trong vùng này thực tế bằng 0, tương tự như các biến dạng đàn hồi. Khi chuyển sang trạng thái mềm cao, góc lệch pha trở nên rất lớn. Đó là vì ở vùng nhiệt độ này, biến dạng mềm cao mới bắt đầu xuất hiện còn bị chậm pha so với ứng suất và chưa đạt giá trị cực đại tương ứng với ứng suất đó.



Hình 1.16. *Sự phụ thuộc của biên độ biến dạng (1) và góc lệch pha (2) vào nhiệt độ.*

Ở trạng thái mềm cao, biến dạng phát triển rất nhanh và hầu như không bị chậm pha so với ứng suất, do đó góc lệch pha trở nên rất bé.

Như vậy góc lệch pha, cũng như diện tích vòng trễ, đi qua điểm cực đại ở khu vực chuyển tiếp từ trạng thái thuỷ tinh sang trạng thái mềm cao. Sự

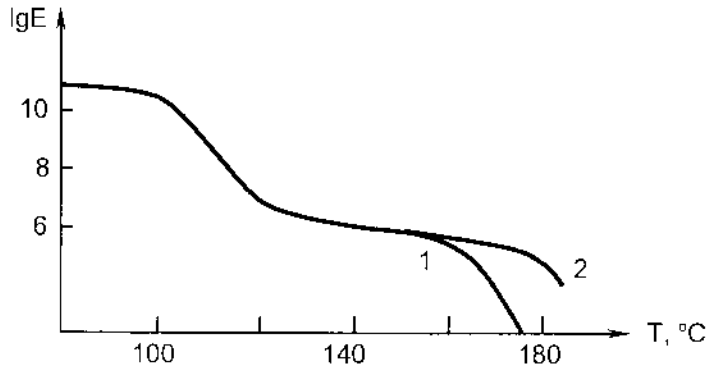
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

trùng hợp này là hợp lý vì cả hai đại lượng trên đều là đặc trưng định lượng của các quá trình trễ; các quá trình này thể hiện rõ nhất trong vùng chuyển trạng thái của polyme.

Khi chuyển sang trạng thái chảy nhớt, góc lệch pha lại tăng lên, nhưng không qua điểm cực đại mà tiến tới 90^0. Đó là vì theo định luật Newton, trong chất lỏng nhớt ứng suất tỉ lệ với biến dạng. Ở đây ứng suất thay đổi theo định luật sin, vậy biến dạng sẽ thay đổi theo định luật cosin, nghĩa là lệch pha 90^0.

Do tính chất polyme trong các vùng chuyển trạng thái khác biệt rõ rệt với tính chất trong bản thân các trạng thái vật lý, mặt khác khoảng nhiệt độ chuyển tiếp nhiều khi khá lớn, người ta đã chia khoảng nhiệt độ tồn tại của polyme vô định hình mạch thẳng thành 5 khu vực: thuỷ tinh, đàn hồi – nhớt, mềm cao, nhớt – đàn hồi và chảy nhớt. Sự phân chia ra 5 khu vực như vậy thực tế không thay đổi bản chất vấn đề. Nó chỉ nhấn mạnh tính chất đặc trưng của polyme trong các vùng chuyển tiếp giữa ba trạng thái vật lý.

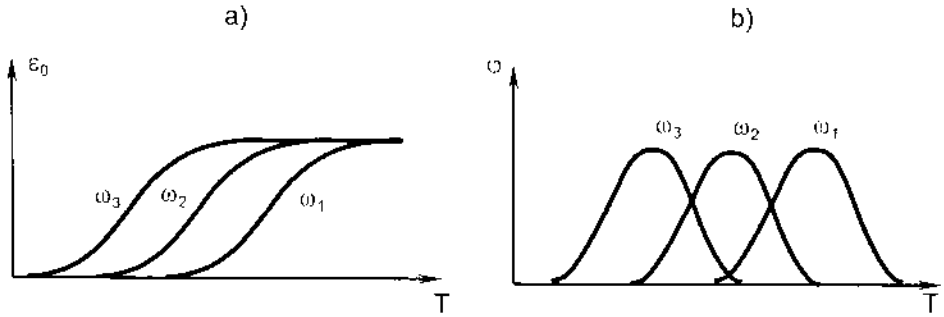
Đôi khi đường cong cơ nhiệt được trình bày dưới dạng sự phụ thuộc của modun đàn hồi (hoặc logarit của nó) vào nhiệt độ (Hình 1.17).



Hình 1.17. *Sự phụ thuộc nhiệt độ của môđun đàn hồi của polystyren có M = 14000 (1) và M = 21700 (2). Thời gian tác động của lực là 10 giây.*

Phương pháp nhiệt độ – tần số còn cho phép theo dõi ảnh hưởng của tần số tác dụng lực đến sự phụ thuộc của biên độ biến dạng và góc lệch pha vào nhiệt độ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.18. *Sự phụ thuộc nhiệt độ của biên độ biến dạng ε_0 (a) và góc lệch pha φ (b) ở các tần số tác dụng ω khác nhau ($\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$).*

Trên hình 1.18 là họ các đường cong cơ nhiệt của cùng một polyme nhưng chịu lực tác dụng với các tần số khác nhau. Tăng tần số tác dụng lực có ảnh hưởng đến quá trình trễ giống như giảm nhiệt độ. Vì vậy khi tần số tác dụng lực tăng lên thì thành phần biến dạng mềm cao và biến dạng dẻo cũng phát triển ở nhiệt độ cao hơn. Có nghĩa là khi đó nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g, nhiệt độ chảy T_m cũng như toàn bộ đường cong cơ nhiệt dịch sang phải, về phía nhiệt độ cao hơn. Ví dụ, khi được làm lạnh từ từ cao su tự nhiên hoá thuỷ tinh ở nhiệt độ -70^0C. Nếu tác động vào nó một lực cơ học tuần hoàn ở nhiệt độ cao hơn -70^0C thì tuỳ vào tần số tác dụng lực ω ta có thể có các nhiệt độ hoá thuỷ tinh của cao su tự nhiên như sau:

ω, s^{-1}	0,0167	0,167	1,67	16,7	2.10^6	8.10^6
T, ^{0}C	–61	–56	–49	–43	–14	–2

Hoàn toàn tương tự, đường phụ thuộc của góc lệch pha φ cũng dịch sang phải khi tần số tăng lên.

Sự phụ thuộc của nhiệt độ hoá thuỷ tinh và chảy nhớt vào tần số tác dụng chỉ ra mối liên quan giữa chúng với các quá trình không cân bằng và khẳng định sự khác nhau cơ bản giữa các nhiệt độ này với các nhiệt độ chuyển pha. Điều này phải luôn luôn được tính đến và phải luôn chỉ ra các điều kiện mà trong đó nhiệt độ hoá thuỷ tinh và chảy nhớt được xác định. Việc so sánh các số liệu nhận được trong các điều kiện động khác nhau có

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

thể dẫn đến những kết luận sai lầm về tính chất polyme cũng như những thay đổi của nó trong điều kiện sử dụng thực tế.

Phương pháp cơ nhiệt nghiên cứu polyme (với tải trọng cố định hoặc thay đổi theo chu kỳ). Phương pháp này không những cho phép xác định trạng thái vật lý và nhiệt độ chuyển trạng thái của polyme mà còn cho ta sự đánh giá kỹ hơn về tính chất và cấu trúc của nó.

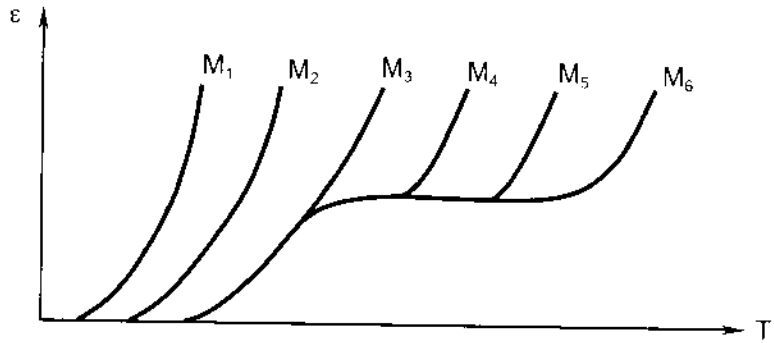
Trên cơ sở phân tích đường cong cơ nhiệt có thể đánh giá tương đối về độ mềm dẻo của phân tử các polyme khác nhau. Như ta đã thấy, nhiệt độ hoá thuỷ tinh phụ thuộc rất lớn vào cấu trúc polyme và năng lượng tương tác giữa các phân tử. Độ mềm dẻo của mạch càng nhỏ thì sự dịch chuyển các đoạn của nó càng khó khăn. Vì vậy, phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ thể hiện độ linh động khác nhau trong cùng một điều kiện động. Ví dụ, polyme không phân cực có độ mềm dẻo của mạch rất lớn vì chúng có thềm thế năng quay nhỏ nên độ mềm dẻo của mạch được bảo tồn đến những nhiệt độ rất thấp (tới -70^0C). Sự có mặt của nhóm phân cực (ví dụ C–Cl) làm giảm độ mềm dẻo của mạch; các nhóm này càng phân bố dày thì mạch càng cứng, nhiệt độ hoá thuỷ tinh càng tăng cao. Tuy nhiên, nếu các nhóm phân cực được sắp xếp đối xứng (như trường hợp polyvinylidenclorua) và bù trừ moment lưỡng cực của nhau thì độ mềm dẻo tăng lên và nhiệt độ hoá thuỷ tinh giảm xuống.

Sự liên quan giữa nhiệt độ hoá thuỷ tinh và độ mềm dẻo của phân tử cũng được thể hiện trong các copolyme với tỷ lệ các mắt xích monome ban đầu khác nhau. Ví dụ, tăng số lượng nhóm có cực nitril trong cao su butadien–nitril sẽ làm tăng độ cứng mạch và nhiệt độ hoá thuỷ tinh. Hiện tượng tương tự cũng quan sát thấy trong copolyme butadien–styren. Tuy nhiên, ở đây sự tăng độ cứng liên quan đến việc tăng số lượng nhóm phenyl với hiệu ứng không gian làm giảm độ mềm động học của mạch. Mức độ phân nhánh của mạch cũng gây nên cản trở không gian, ví dụ polybutadien phân nhánh có nhiệt độ hoá thuỷ tinh cao hơn polybutadien mạch thẳng.

Phương pháp nghiên cứu cơ nhiệt còn cho phép đánh giá tương đối khối lượng phân tử của các polyme đồng đẳng (Hình 1.19). Các đồng đẳng thấp (có khối lượng phân tử đến M_3) không thể hiện các tính chất mềm cao ở bất kỳ nhiệt độ nào. Chúng chỉ tồn tại hoặc trong trạng thái thuỷ tinh, hoặc

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

trong trạng thái chảy nhớt, nghĩa là các tính chất cơ học chúng không khác các chất thấp phân tử. Chỉ với giá trị khối lượng phân tử lớn hơn M_3 các polyme trong dãy đồng đẳng mới thể hiện tính chất mềm cao. Khi đó việc tăng khối lượng phân tử không ảnh hưởng đến nhiệt độ hoá thuỷ tinh, trong khi nhiệt độ chảy nhớt tiếp tục tăng. Các đường cong ở hình 1.19 cho thấy biến dạng mềm cao, do độ mềm dẻo của các đoạn và sự thay đổi hình thái sắp xếp gây ra, không phụ thuộc vào hệ số polyme hoá miễn là độ dài các phân tử đủ lớn để có thể coi chuyển động của các đoạn là độc lập với nhau.



Hình 1.19. *Đường cong cơ nhiệt của dãy đồng đẳng polyme ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$).*

Ở các polyme mạch mềm dẻo, nhiệt độ hoá thuỷ tinh đạt tới giá trị không đổi khi khối lượng phân tử khá thấp, ví dụ polyizobutylen với khối lượng phân tử 1000. Trong dãy đồng đẳng của polystyren, nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g đạt giá trị không đổi khi khối lượng phân tử là 40.000. Dưới giá trị này, T_g của các đồng đẳng thấp phân tử của polystyren có thể được tính theo công thức thực nghiệm:

$$\frac{1}{T_g} = 0,00272 + \frac{0,540}{M}.$$

Trong trường hợp biến dạng dẻo, khi bản thân các đại phân tử chuyển dịch, sự dịch chuyển sẽ khó khăn hơn khi độ dài phân tử (cũng có nghĩa là khối lượng phân tử) tăng lên. Điều đó cho phép đánh giá tương đối khối lượng phân tử theo các đường cong cơ nhiệt.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Carghin và Slonimski đã xác lập được mối quan hệ giữa hệ số polyme hoá và các nhiệt độ T_g, T_m

$$\lg N = \lg N_c + \frac{B(T_m - T_g)}{C + (T_m - T_g)},$$

trong đó: N, N_c – Hệ số polyme hoá của phân tử và đoạn

T_g,T_m – Nhiệt độ hoá thuỷ tinh và nhiệt độ chảy nhớt

B, C – Hằng số đặc trưng cho từng dãy đồng đẳng polyme

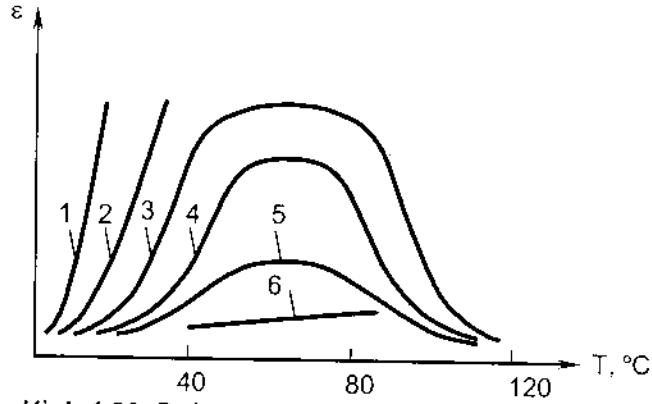
Như vậy, về nguyên tắc có thể dùng phương pháp cơ nhiệt để xác định khối lượng phân tử của polyme mà không cần phải hoà tan.

Độ phân tán của polyme (tức là độ không đồng nhất khối lượng phân tử) cũng có ảnh hưởng đến hình dạng đường cong cơ nhiệt. Đối với polyme có độ phân tán rộng, đường cong cơ nhiệt sẽ bị "nhoè" khi chuyển sang trạng thái chảy nhớt. Đó là vì các phân đoạn polyme với khối lượng phân tử khác nhau chuyển sang trạng thái chảy nhớt ở các nhiệt độ khác nhau, làm mở rộng khoảng nhiệt độ chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái chảy nhớt của polyme.

Trên đây mới xét các đường cong cơ nhiệt của polyme vô định hình mạch thẳng. Tuy nhiên phương pháp cơ nhiệt cũng có thể áp dụng để khảo sát polyme có cấu trúc mạng không gian. Sự tồn tại của các liên kết hoá học giữa các phân tử dù thưa thớt cũng đủ loại trừ sự chuyển sang trạng thái chảy nhớt của polyme. Nhưng các liên kết này lại ít ảnh hưởng đến mođun đàn hồi và giá trị biến dạng mềm cao (nếu số lượng liên kết nhỏ). Khi mật độ liên kết tăng lên (mạng lưới không gian dày đặc hơn) thì modun đàn hồi cũng tăng lên và biến dạng mềm cao giảm dần cho đến khi biến mất hoàn toàn.

Sự thay đổi mođun trong quá trình tạo cấu trúc của polyme có thể dùng làm thước đo đánh giá về mặt định lượng mật độ mạng không gian. Để làm điều này chỉ cần so sánh các đường cong cơ nhiệt của polyme với các mức độ tạo cấu trúc khác nhau.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.20. *Đường cong cơ nhiệt của nhựa rezol, ghi trong quá trình trùng ngưng.*

Phương pháp nghiên cứu cơ nhiệt được sử dụng rộng rãi trong việc xác định khoảng nhiệt độ đóng rắn của các polyme nhiệt rắn. Đặc trưng này đặc biệt quan trọng khi đánh giá tính năng công nghệ của chúng. Phản ứng tạo cấu trúc xảy ra ngay từ giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp. Trong giai đoạn này thường chỉ mới tạo thành các olygome và khi thử nghiệm chúng chuyển từ trạng thái thuỷ tinh sang thẳng trạng thái chảy nhớt (Hình 1.20, đường 1). Phản ứng trùng ngưng tiếp tục dẫn đến tăng khối lượng phân tử và tăng nhiệt độ hoá thuỷ tinh (Hình 1.20, đường 2). Bắt đầu từ một khối lượng phân tử nào đó (trong quá trình tổng hợp nhựa phenol–fomaldehyt dạng rezol xét trong hình 1.20, khối lượng phân tử đó vào khoảng 3000 ÷ 6000) mạng lưới không gian sẽ được hình thành. Như vậy polyme sẽ không chuyển sang trạng thái chảy nhớt nữa: khi làm lạnh, nó chuyển sang trạng thái thuỷ tinh, còn khi đốt nóng nó sẽ chuyển sang trạng thái mềm cao. Tiếp tục đốt nóng trong một khoảng nhiệt độ nào đó biến dạng mềm cao sẽ vẫn được duy trì. Nhưng đến khoảng 80 – 90°C, việc hình thành các liên kết ngang gia tăng mạnh, polyme mất dần tính đàn hồi – sự đóng rắn xảy ra (Hình 1.20, đường 3). Quá trình trùng ngưng càng lâu, số lượng liên kết ngang càng nhiều thì biến dạng mềm cao càng bé (đường 4, 5). Khi polyme đóng rắn hoàn toàn, nó trở thành vật rắn và không có biến dạng mềm cao (đường 6).

Bằng đường cong cơ nhiệt cũng có thể nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoá dẻo, chất độn và các phụ gia khác đến tính chất cơ học và công nghệ của hỗn hợp polyme.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Lẽ tất nhiên không phải tất cả các polyme vô định hình mạch thẳng đều có thể tồn tại trong cả 3 trạng thái vật lý. Khi độ cứng của mạch quá lớn, nhiệt độ hoá thuỷ tinh có thể lớn đến mức polyme bị phân huỷ nhiệt trước khi đạt đến nhiệt độ này. Tăng thời gian tác động cơ học cũng không thể làm xuất hiện biến dạng mềm cao nếu như ở các nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hoá thuỷ tinh việc thay đổi hình thái sắp xếp đòi hỏi thời gian rất lớn. Ví dụ điển hình cho trường hợp này là xenlulô.

Cũng có trường hợp nhiệt độ phân huỷ polyme mạch thẳng cao hơn T_g nhưng nhỏ hơn T_m. Polyme đó có thể chuyển sang trạng thái mềm cao, nhưng nếu tiếp tục bị nung nóng nó sẽ phân huỷ mà không chuyển sang trạng thái chảy nhớt. Tất nhiên cần phân biệt với polyme mạch không gian hoàn toàn không tồn tại trong trạng thái chảy nhớt.

Đường cong cơ nhiệt cho phép xác định ngay polyme có thể tồn tại trong trạng thái nào và các khoảng nhiệt độ từng trạng thái. Theo các số liệu này có thể kết luận về khả năng sử dụng polyme trong các điều kiện nhiệt độ và tải trọng khác nhau, cũng như về chế độ gia công nó.

Các phương pháp khác để xác định trạng thái vật lý

Trên đây đã cho biết các trạng thái vật lý của polyme vô định hình khác nhau ở tính chất chuyển động nhiệt. Bản chất khác nhau của chúng dẫn đến đặc trưng biến dạng khác nhau trong 3 trạng thái vật lý.

Bản chất và giá trị đại lượng biến dạng không phải là đặc tính duy nhất để phân biệt các trạng thái vật lý của polyme. Ví dụ, ta xét quá trình thuỷ tinh hoá polyme, tức là quá trình chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái thuỷ tinh. Cũng như các chất thấp phân tử, quá trình thuỷ tinh hoá polyme kèm theo sự thay đổi các tính chất như thể tích riêng, nhiệt dung riêng, độ dẫn nhiệt, dẫn điện v.v...

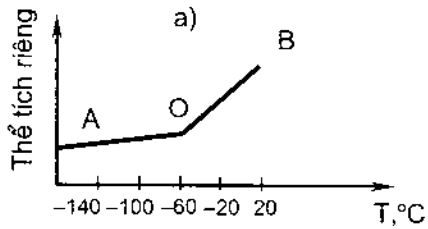
Thể tích riêng ở trạng thái mềm cao giảm khá nhanh khi làm lạnh vì cấu trúc được sắp xếp lại và các mắt xích trở nên chặt chẽ hơn, đồng thời khoảng cách giữa các phân tử giảm đi. Ở trạng thái thuỷ tinh, thể tích riêng giảm chỉ do khoảng cách giữa các phân tử giảm đi. Như vậy tốc độ giảm thể tích riêng khi chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái thuỷ tinh sẽ giảm đi (Hình 1.21.a). Đoạn thẳng AO tương ứng với trạng thái thuỷ tinh của polyme. Sự chuyển sang trạng thái mềm cao (đoạn OB) cũng sẽ xảy ra

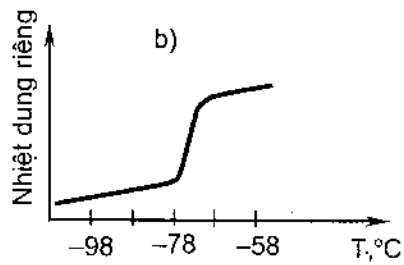
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

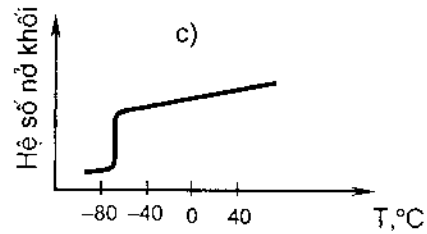
trong một khoảng nhiệt độ nào đó. Nhiệt độ trung bình trong khoảng này được coi là nhiệt độ hoá thuỷ tinh của polyme.

Phương pháp xác định nhiệt độ hoá thuỷ tinh dựa trên tốc độ thay đổi thể tích riêng của polyme được gọi là phương pháp dilatomet. Cần chú ý rằng trong phương pháp này tốc độ làm lạnh mẫu có ảnh hưởng rất lớn đến đặc điểm thay đổi thể tích riêng và giá trị T_g: khi làm lạnh chậm, giá trị T_g nhỏ hơn. Đó là vì khi làm lạnh chậm, có nhiều đơn vị cấu trúc kịp sắp xếp lại hơn, do đó thể tích riêng trong trạng thái mềm cao giảm nhiều hơn. Trên đồ thị hình 1.21a, điều này thể hiện ở chỗ đoạn OB sẽ kéo dài hơn và điểm O sẽ dịch về bên trái (vùng có nhiệt độ thấp hơn), nghĩa là polyme chuyển sang trạng thái thuỷ tinh ở nhiệt độ thấp hơn.

Những điểm uốn tương tự cũng quan sát thấy ở các đường cong khác phản ảnh sự phụ thuộc vào nhiệt độ của các tính chất polyme, ví dụ nhiệt dung riêng (Hình 1.21,b), hệ số nở khối (Hình 1.21,c).







Hình 1.21. *Đường phụ thuộc nhiệt độ của:*

a – Thể tích riêng

b – Nhiệt dung riêng

c – Hệ số nở khối đối với cao su thiên nhiên.

Giá trị nhiệt độ hoá thuỷ tinh xác định bằng phương pháp dilatomet hoặc bằng sự thay đổi nhiệt dung riêng đặc trưng cho quá trình thuỷ tinh hoá khi không có lực cơ học tác dụng (ký hiệu là T_g^{str}); khi đó có thể coi là các cấu trúc có trật tự gần "đóng băng" ở nhiệt độ thuỷ tinh. Nó khác với quá trình thuỷ tinh hoá "cơ học" (có lực bên ngoài tác dụng) khi vẽ đường cong

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

cơ nhiệt (nhiệt độ hoá thuỷ tinh ở đây ký hiệu T_g^{mech}). Mặc dù cả hai quá trình có bản chất động học phân tử như nhau, luôn luôn ta có $T_g^{str} \leq T_g^{mech}$. Ví dụ với polystyren có $T_g^{str} = 80^0$C, nhưng khi xác định theo biến dạng thì $T_g^{mech} = 100^0$C. Vì vậy cần hết sức chú ý khi so sánh khoảng nhiệt độ chuyển tiếp từ trạng thái thuỷ tinh sang trạng thái mềm cao trong các tài liệu khác nhau.

1.3.4. Trạng thái thuỷ tinh của polyme

Trên đây ta đã xét tính chất của polyme trong trạng thái mềm cao hoặc trong vùng chuyển tiếp từ trạng thái này sang trạng thái thuỷ tinh hoặc chảy nhớt. Chính trạng thái mềm cao là đặc trưng nhất và chỉ tồn tại đối với các vật thể có các phân tử mạch dài mềm dẻo.

Tuy nhiên, các phân tử mạch dài như vậy cũng xác định các đặc trưng tính chất của polyme thuỷ tinh. Dưới đây sẽ xét các tính chất vật lý có liên quan đến cấu trúc phân tử của polyme dạng thuỷ tinh.

Trước tiên hãy xét quá trình hoá thuỷ tinh nói chung. Biết rằng thời gian để phân tử kết tụ là $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$, trong đó $\tau_0 \approx 10^{-13} s$ chu kỳ dao động riêng của phân tử chất lỏng.

Đây chính là thời gian phân tử chất lỏng tồn tại trong một "nhóm" (xem 1.1.2). Nó chính là thời gian hồi phục và phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ. Do đó bắt đầu từ một nhiệt độ nào đó đủ thấp sự sắp xếp lại các phân tử chất lỏng sẽ không xảy ra, trật tự gần của các hạt chất lỏng cũng không thay đổi. Khi đó sẽ xảy ra sự đông kết chất lỏng – sự hoá thuỷ tinh (tất nhiên nếu như khi làm lạnh không xảy ra sự kết tinh do xuất hiện các trật tự sắp xếp xa). Nếu tiếp tục làm lạnh, các cấu trúc của chất lỏng đã hoá thuỷ tinh cũng không thể thay đổi theo nhiệt độ được, dù tốc độ làm lạnh rất nhỏ. Sự hoá thuỷ tinh sẽ dễ hình dung hơn nếu giả thiết là trong quá trình này xuất hiện các liên kết phân tử cố định nào đó loại trừ chuyển động nhiệt của các phân tử (ví dụ sự tạo thành liên kết hydro trong chất lỏng).

Các đặc điểm chuyển động nhiệt của đại phân tử có ảnh hưởng rõ rệt đến quy luật thuỷ tinh hoá polyme. Đối với chất thấp phân tử, chỉ cần cố

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

định một điểm bất kỳ của phân tử là đủ để nó mất khả năng chuyển động nhiệt và chuyển sang trạng thái thuỷ tinh. Nhưng đối với chất cao phân tử, cố định 1 điểm không đủ làm mất độ linh động của phân tử. Muốn làm mất độ linh động của đại phân tử cần phải cố định tất cả các đoạn của nó. Như vậy muốn polyme chuyển sang trạng thái thuỷ tinh cần có mức độ khâu mạch bởi các liên kết phân tử đủ lớn và khoảng cách giữa các nút trong mạng không gian bằng hoặc nhỏ hơn độ dài của đoạn. Độ dài của đoạn càng lớn thì số lượng liên kết cần để hoá thuỷ tinh càng nhỏ. Ngược lại, để hoá thuỷ tinh một hệ thống có đại phân tử rất mềm dẻo cần có số lượng liên kết rất lớn, điều này chỉ thực hiện được ở nhiệt độ thấp. Sự xuất hiện mạng liên kết giữa các phân tử rất đặc trưng cho các polyme có các nhóm chức phân cực (OH, Cl, CN v.v...) trong mạch phân tử hoặc mạch nhánh. Các polyme này ngay ở nhiệt độ thường cũng nằm trong trạng thái thủy tinh.

Tất nhiên, khi một hệ thống đại phân tử đông đặc lại thành thể thuỷ tinh thì trong đó không chỉ có toàn các phân tử polyme kết bó chặt chẽ. Vì sự hoá thuỷ tinh chính là sự cố định các vị trí sắp xếp tương hỗ ngẫu nhiên của đại phân tử đặc trưng cho trạng thái mềm cao. Mặc dù thể tích riêng của polyme thuỷ tinh nhỏ hơn của polyme mềm cao, nó vẫn lớn hơn nhiều so với giá trị tính toán cho các mạch phân tử kết bó chặt chẽ hoặc cho các thuỷ tinh thấp phân tử. Như vậy, thuỷ tinh polyme được đặc trưng bởi một "độ xốp" nào đó. Độ xốp này được biểu thị định lượng qua thể tích tự do $V_f = V - V_s$ trong đó V – thể tích riêng, V_S – thể tích riêng của đại phân tử được kết bó chặt chẽ.

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

Độ cứng phân tử, mật độ kết bó và nhiệt độ thuỷ tinh hoá – ba đặc trưng liên quan lẫn nhau của polyme – còn có thể liên hệ với một tính chất khác là thông số hoà tan. Ở chất thấp phân tử, thông số hoà tan δ được tính theo công thức:

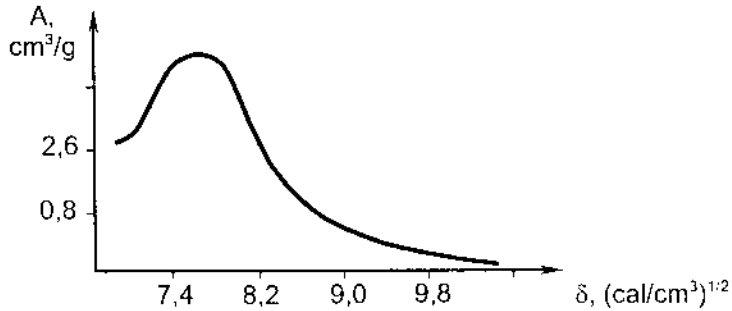
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\delta = E_{Ko}^{1/2} = \left(\frac{Ev}{V}\right)^{1/2},$$

trong đó: E_{Ko} – Mật độ năng lượng kết dính nội

E_v – Năng lượng hoá hơi cho 1 mol

V – Thể tích, mol.



Hình 1.22. *Độ trương A của cao su thiên nhiên phụ thuộc vào thông số hoà tan δ*

Thông số hoà tan của polyme không thể xác định theo công thức trên mà xác định như sau. Các mẫu của cùng một loại polyme được khâu mạch yếu (ví dụ cao su thiên nhiên) được nhúng vào các dung môi khác nhau với giá trị δ đã biết, sau đó xác định độ trương của polyme trong từng dung môi (Hình 1.22). Giá trị δ tương ứng với độ trương lớn nhất của polyme được coi là thông số hoà tan của nó. Đối với các polyme, giá trị δ dao động trong khoảng từ 6 đến 15 $(cal/mol)^{1/2}$. Ở mức độ gần đúng, δ càng lớn thì nhiệt độ hoá thuỷ tinh càng cao (tuy nhiên, mối liên hệ thực tế phức tạp hơn). Thông số hoà tan liên hệ với đại lượng thể tích tự do thông qua năng lượng kết dính nội.

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

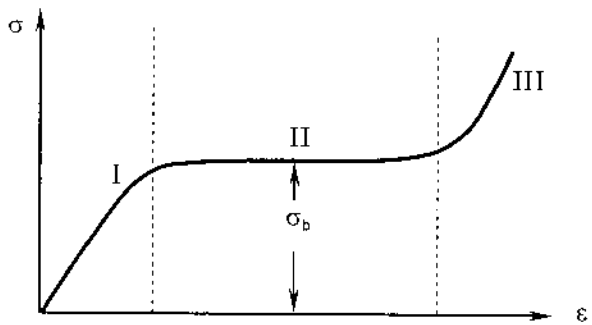
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

(khoảng 0,01 ÷ 0,1%) nên một trong những dấu hiệu của phá hoại giòn là kèm theo biến dạng rất nhỏ.

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

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

Nếu cho một tải trọng tăng dần tác dụng lên một mẫu polyme thuỷ tinh thì ở giai đoạn đầu độ dãn dài sẽ nhỏ, tương tự biến dạng Hook của vật rắn (Hình 1.23, I). Tới một giá trị ứng suất nào đó mẫu bắt đầu dãn dài rất nhanh, tới hàng chục, thậm chí hàng trăm phần trăm (Hình 1.23,II) trong khi ứng suất không tăng đáng kể. Sau đó, quá trình dãn dài bước sang giai đoạn III, kết thúc bằng sự phá huỷ mẫu. Trong giai đoạn này, mẫu lại biến dạng tương tự vật thể rắn. Sự dãn dài xảy ra trong giai đoạn I và III là thuận nghịch, chúng sẽ biến đi khi tháo bỏ tải trọng. Nhưng sự dãn dài trong giai đoạn II lại gần như không đổi khi tháo tải, vì vậy được coi là không thuận nghịch, hay "chảy nguội". Tuy nhiên sự chảy theo đúng nghĩa, tức là sự trượt tương đối với nhau của các đại phân tử, ở trạng thái thuỷ tinh ít có khả năng. Ngoài ra, biến dạng này thực tế vẫn là thuận nghịch: nếu mẫu được sấy nóng lên đến nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thuỷ tinh hoá, biến dạng sẽ biến mất. Điều này nói lên tính chất mềm cao của chúng.



Hình 1.23. *Đường cong kéo dãn của polyme thuỷ tinh.*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Thực vậy, sự thuỷ tinh hoá không phải là chuyển pha, và polyme vẫn giữ nguyên cấu trúc ở trên và dưới nhiệt độ thuỷ tinh hoá. Sự khác nhau chỉ ở chỗ, khi nhiệt độ thấp, do độ nhớt tăng lên, thời gian hồi phục đặc trưng của biến dạng mềm cao cũng tăng mạnh. Ta biết rằng thời gian hồi phục phụ thuộc vào nhiệt độ và năng lượng cần để sắp xếp lại các phân tử (năng lượng hoạt hoá). Alecxandrov đã đưa ra giả thiết là năng lượng hoạt hoá không những chịu ảnh hưởng của bản chất polyme, mà của cả đại lượng ứng suất tác động lên mẫu. Yếu tố này làm giảm năng lượng hoạt hoá và do đó giảm thời gian hồi phục. Ở mức độ gần đúng, sự phụ thuộc của thời gian hồi phục τ vào nhiệt độ T và ứng suất σ có thể biểu thị bằng công thức:

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

trong đó: α – Hằng số.

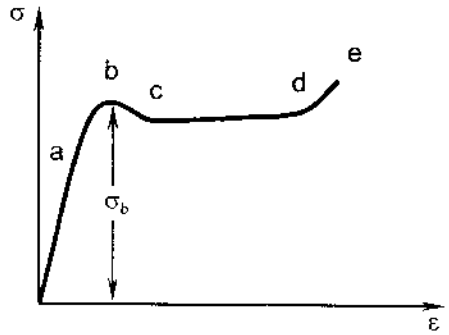
Khi ứng suất nhỏ, $\Delta U \gg \alpha\sigma$, giá trị ứng suất không có ảnh hưởng đến thời gian hồi phục τ và trong mẫu chỉ có biến dạng đàn hồi thông thường. Khi ứng suất tăng lên, τ giảm dần và biến dạng mềm cao bắt đầu xuất hiện.

Việc khảo sát vị trí và hình dạng của các đại phân tử trong trạng thái thuỷ tinh cho thấy ở giai đoạn II (Hình 1.23) xảy ra sự duỗi thẳng và định hướng các phân tử theo hướng kéo, tức là quá trình phát triển biến dạng mềm cao. Nhưng khi polyme còn nằm trong trạng thái thuỷ tinh, năng lượng chuyển động nhiệt không đủ để vượt qua năng lượng tương tác giữa các phân tử và cuộn chúng lại. Do đó ta mới quan sát thấy sự không thuận nghịch biểu kiến ở giai đoạn này.

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

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

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.24. *Sự phụ thuộc biến dạng – ứng suất có tạo thành "cổ eo".*

Sự phụ thuộc của biến dạng vào ứng suất trên hình 1.23 quan sát thấy không phải cho mọi polyme thuỷ tinh. Đường cong kéo dãn của một số polyme như polystyren, polyvinylclorua, polymetylmetacrylat có cực đại rõ rệt ở vùng chuyển tiếp từ biến dạng Hook sang biến dạng mềm cao bắt buộc (Hình 1.24).

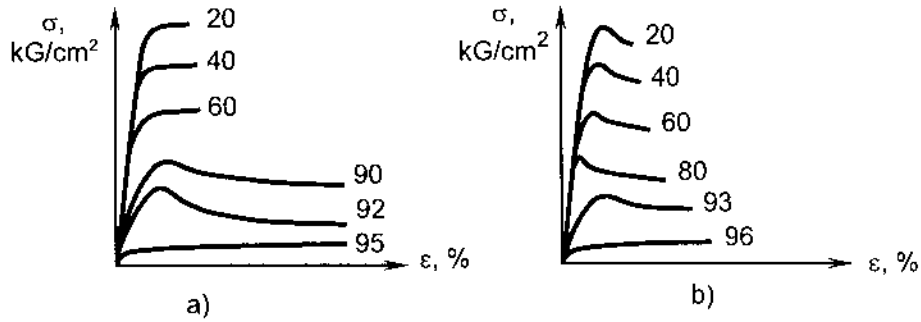
Điểm cực đại trên hình 1.24 tương ứng với sự tạo thành trên mẫu kéo dãn một đoạn có thiết diện nhỏ đi rõ rệt, thường gọi là "cổ eo". Đoạn bc (giảm ứng suất) tương ứng với sự bắt đầu tạo thành "cổ eo", đoạn cd – sự phát triển của "cổ eo" sang các vùng lân cận dày hơn của mẫu. Tại điểm d quá trình hình thành "cổ eo" chấm dứt, khi đó độ dày toàn bộ mẫu bằng độ dày của "cổ eo". Đoạn de tương ứng với biến dạng của mẫu với thiết diện nhỏ (thiết diện của "cổ eo").

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

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

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đại lượng σ_b phụ thuộc vào tốc độ biến dạng và nhiệt độ, điều này chỉ rõ bản chất hồi phục của nó. Tốc độ biến dạng càng lớn thì ứng suất gây ra hiện tượng mềm cao bắt buộc càng lớn. Mặt khác, nhiệt độ càng cao (càng gần tới T_g) thì giá trị σ_b càng nhỏ.



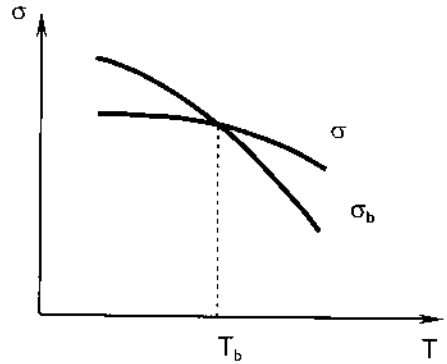
Hình 1.25. *Đường cong kéo dãn của PMMA (a) và PS (b). Chữ số cạnh đường cong chỉ nhiệt độ kéo (^{0}C).*

Trên hình 1.25 có sự phụ thuộc của hiện tượng mềm cao bắt buộc vào nhiệt độ của polymetylmetacrylat (PMMA) và polystyren (PS). Có thể thấy rằng hiện tượng mềm cao bắt buộc không phải thể hiện ở mọi nhiệt độ. Đã xác định rằng năng lượng hoạt hoá của sự chuyển dịch các đoạn trong hiện tượng mềm cao bắt buộc là khoảng 50Kcal/mol, tức là gần với năng lượng liên kết hoá học trong phân tử polyme. Ở gần nhiệt độ thuỷ tinh T_g, năng lượng này vẫn còn khá lớn. Khi nhiệt độ giảm xuống, độ nhớt tăng lên đến mức làm năng lượng cần để dịch chuyển các đoạn tăng vượt quá năng lượng liên kết hoá học của đại phân tử. Khi đó các đại phân tử sẽ bị đứt, mẫu bị phá huỷ trước khi các đoạn dịch chuyển. Nếu nhiệt độ tiếp tục giảm, ứng suất cần thiết để phá huỷ mẫu tăng lên nhưng sự phá huỷ sẽ không kèm theo biến dạng rõ rệt của vật liệu. Như đã thấy, khả năng của polyme thuỷ tinh có biến dạng mềm cao bắt buộc phụ thuộc vào hai chỉ số: giá trị giới hạn mềm cao bắt buộc σ_b và giá trị độ bền σ của polyme. Cả hai đại lượng này đều tăng khi nhiệt độ giảm nhưng với tốc độ khác nhau (Hình 1.26).

Nhiệt độ mà tại đó $\sigma_b = \sigma$ được gọi là nhiệt độ giòn T_b. Nói cách khác, ở nhiệt độ $T < T_b$ polyme thuỷ tinh không thể hiện tính mềm cao bắt buộc.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Ứng suất đặt vào sẽ gây phá huỷ polyme kèm theo biến dạng đàn hồi Hook trước khi đạt tới giới hạn mềm cao bắt buộc σ_b. Thấp hơn nhiệt độ giòn, polyme mất đi mọi ưu việt có liên quan đến độ mềm dẻo của đại phân tử, những ưu việt làm polyme khác các vật liệu khác.



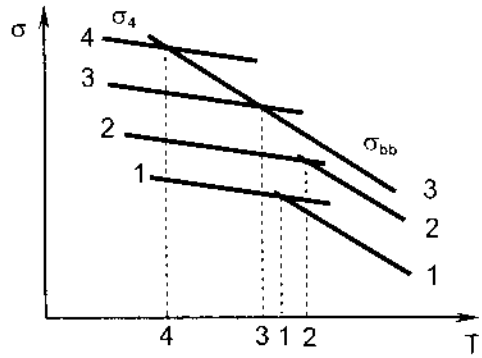
Hình 1.26. *Sự phụ thuộc của σ_b và độ bền σ của polyme thuỷ tinh vào nhiệt độ*

Khoảng nhiệt độ $T_g - T_b$ của polyme thuỷ tinh có ý nghĩa thực tế to lớn vì trong khoảng này polyme không thể hiện tính giòn. Trên thực tế, khoảng nhiệt độ này dao động từ 0 đến 100K hoặc hơn nữa. Các đại phân tử mềm dẻo khi hoá thuỷ tinh ở nhiệt độ thấp sẽ tạo ra thuỷ tinh chặt chẽ với số lượng lớn các liên kết giữa phân tử khá bền vững. Các thuỷ tinh như vậy có khoảng nhiệt độ $T_g - T_b$ nhỏ. Chẳng hạn các loại cao su bị phá huỷ giòn liền sau khi nhiệt độ hạ xuống dưới T_g. Các thuỷ tinh kết bó xốp với các đại phân tử cứng và có khả năng biến dạng mềm cao bắt buộc lớn tạo ra một nhóm riêng với khoảng $T_g - T_b$ lớn, ví dụ PVC ($T_g - T_b$ = 170K), PMMA ($T_g - T_b$ = 100K). Một điểm đặc trưng là những polyme với phân tử rất cứng, hoàn toàn không có khả năng biến dạng mềm cao bắt buộc nhưng vẫn không có độ giòn. Sự tồn tại các khoảng trống và kết bó không chặt chẽ trong các vật thể như vậy cho phép chúng có khả năng biến dạng rõ rệt dưới tác dụng của ứng suất lớn.

Ở một mức độ nhất định, giá trị khoảng $T_g - T_b$ được xác định bởi khối lượng phân tử. Khi giá trị khối lượng phân tử nhỏ (olygome), cả T_g và

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

độ bền σ của polyme đều tăng theo khối lượng phân tử. Tuy nhiên, T_g nhanh chóng đạt đến giá trị không đổi (với polyme có độ cứng của mạch trung bình – khi khối lượng phân tử đạt khoảng 15.000 – 40.000 hoặc mức độ polyme hoá độ 200), còn độ bền vẫn tiếp tục tăng cho tới mức độ polyme hoá khoảng 600. Sự thay đổi của T_g và cùng với nó là giới hạn mềm cao bắt buộc σ_b, cũng như độ bền polyme σ, theo khối lượng phân tử được trình bày ở hình 1.27.

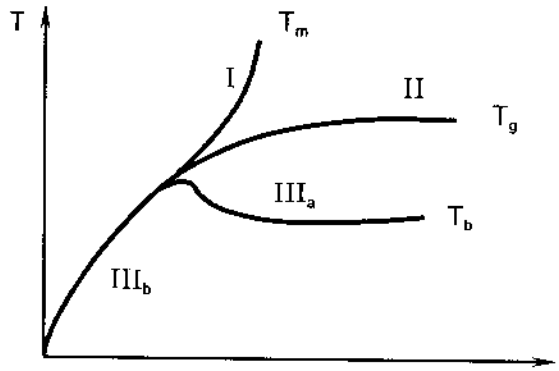


Hình 1.27. *Độ bền giòn (σ) và giới hạn mềm cao bắt buộc (σ_b) của các polyme đồng đẳng, $M_1<M_2<M_3<M_4$.*

Khi khối lượng phân tử đạt giá trị tương ứng với mức độ polyme hoá cao hơn 600, nhiệt độ giòn đạt giá trị cố định và sau đó không thay đổi nữa. Cũng như T_g, T_b có liên quan với các tính chất hồi phục của polyme nên nó chịu ảnh hưởng của những yếu tố tương tự T_g. Ví dụ, T_b tăng lên khi tốc độ biến dạng tăng, giảm xuống khi độ mềm dẻo của phân tử tăng lên, v.v...

Ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến nhiệt độ T_g, T_b, T_m được biểu diễn trên hình 1.28. Đối với thuỷ tinh thấp phân tử, tất cả ba nhiệt độ trên đều trùng nhau. Khi khối lượng phân tử tăng lên, các đường cong chỉ nhiệt độ bắt đầu tách ra: T_m tiếp tục tăng dần theo khối lượng phân tử, trong khi T_g chỉ tăng ở giai đoạn đầu, sau đó đạt đến giá trị không đổi. Còn T_b lúc đầu tăng, sau đó qua điểm cực đại rồi đạt tới một giá trị không đổi.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.28. *Sự phụ thuộc của nhiệt độ chảy nhớt (T_m) thuỷ tinh hoá (T_g) và giòn (T_b) vào khối lượng phân tử.*
I – vùng chảy nhớt.; II – vùng mềm cao. III – vùng thuỷ tinh
a – có biến dạng mềm cao bắt buộc; b – giòn.

1.3.5. Trạng thái chảy nhớt của polyme

Những quy luật được xét ở các chương trên chủ yếu thuộc về các trạng thái mềm cao và thuỷ tinh của polyme. Chúng được quy định bởi các đặc điểm cấu trúc phân tử polyme.

Cũng như vậy, sự tồn tại của các phân tử dài và mềm dẻo dẫn đến một loạt các đặc điểm ở trạng thái chảy nhớt của polyme. Nếu như các đặc điểm tính chất của polyme ở trạng thái thuỷ tinh và mềm cao liên quan chủ yếu đến tính năng sử dụng của vật liệu đi từ các polyme đó, thì các đặc điểm của polyme trong trạng thái chảy nhớt cần thiết để tìm ra các phương pháp gia công thích hợp, hiệu quả và để đánh giá tính chất vật liệu polyme.

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

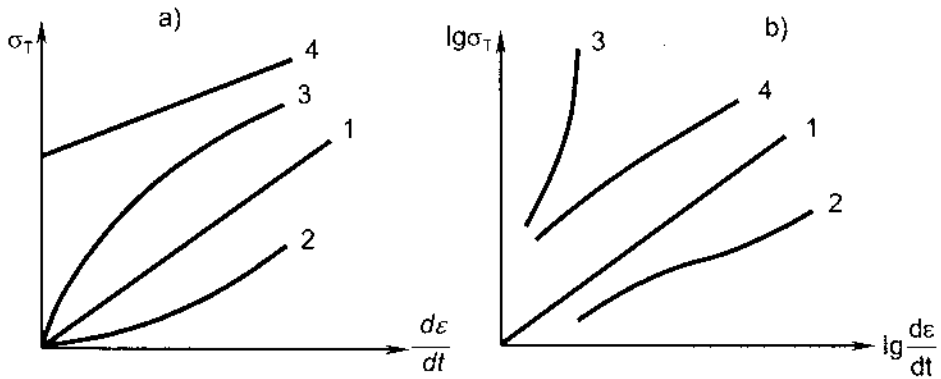
$$\sigma_t = \eta \frac{dv}{dz} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

trong đó: $\frac{dv}{dz}$ – Gradient tốc độ, tương đương với tốc độ biến dạng $d\varepsilon/dt$.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Định luật Newton là định luật chảy của chất lỏng lý tưởng. Các hệ chất lỏng thực tế không hoàn toàn tuân theo định luật này; trong tính cách của chúng luôn luôn có sự dị thường nào đó liên quan tới các tính chất đàn hồi. Khi nghiên cứu sự phụ thuộc của tốc độ chảy vào ứng suất trượt của các hệ chất lỏng, thực tế có thể thấy chúng chia thành các nhóm đặc trưng bởi các dạng phụ thuộc khác nhau (Hình 1.29, a).

Đường thẳng 1 đặc trưng cho tính cách của vật thể nhớt lý tưởng tuân theo định luật Newton. Góc nghiêng của đường thẳng với trục hoành xác định bởi độ nhớt của chất lỏng. Nhưng thường thường khi tăng ứng suất trượt thì chất lỏng lại chảy nhanh hơn so với tính toán theo định luật Newton (đường 2, hình 1.29a). Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là sự phá vỡ các liên kết phân tử dưới tác dụng của ứng suất trượt làm quá trình chảy dễ dàng hơn. Cả hai đường 1 và 2 đều xuất phát từ gốc toạ độ, nghĩa là chất lỏng bắt đầu chảy dưới tác dụng của bất kỳ ứng suất nào dù nhỏ đến đâu. Trong quá trình chảy độ nhớt của chất lỏng 2 giảm dần. Sự giảm độ nhớt trong quá trình chảy (biến dạng) gọi là sự dị thường của độ nhớt, còn chất lỏng này gọi là chất lỏng phi Newton. Sự chảy của chất lỏng phi Newton còn được đặc trưng bởi đường cong 3 (Hình 1.29a). Ở đây trong quá trình chảy cũng có sự thay đổi cấu trúc, nhưng sự thay đổi này làm tăng độ nhớt. Các chất lỏng chảy theo quy luật ở đường 3 gọi là các hệ dilatan. Đó cũng là một biểu hiện dị thường của độ nhớt.



***Hình 1.29**. Đường cong chảy trong toạ độ bình thường (a) và toạ độ logarit (b).*

1. Chất lỏng Newton; 2. Chất lỏng nhớt dị thường (vật dẻo biểu kiến)

3. Hệ thống dilatan; 4. Vật thể dẻo (vật thể Bingham).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Cũng có những hệ thống chất lỏng mà sự chảy chỉ bắt đầu khi ứng suất đạt tới một giá trị nhất định, sau đó thì tuân theo định luật Newton (đường 4, hình 1.29a). Những vật thể có giá trị giới hạn chảy σ_0 xác định như vậy gọi là vật thể dẻo để phân biệt với vật thể nhớt. Chúng còn được gọi là vật thể Bingham.

Các đồ thị trên hình 1.29 được gọi là đường cong chảy. Tuy nhiên hệ toạ độ $\sigma - d\varepsilon/dt$ không tiện lợi, đặc biệt với polyme vì giải tốc độ trượt được nghiên cứu có thể thay đổi vài bậc. Ngoài ra khi vẽ đường cong chảy như vậy rất khó theo dõi mức độ thay đổi của chất lỏng được nghiên cứu so với chất lỏng Newton. Vì vậy, người ta thường biểu thị các đường cong này trong hệ tọa độ logarit (Hình 1.29,b).

$$\lg\sigma = \lg\eta + \lg\frac{d\varepsilon}{dt}.$$

Trong hệ toạ độ này sự chảy của chất lỏng Newton sẽ là đường thẳng có tang góc nghiêng bằng 1. Các chất lỏng khác sẽ có đường cong chảy như hình 1.29,b. Nếu ký hiệu tang góc nghiêng của đường cong chảy là n, ta sẽ có:

– Với chất lỏng Newton, $n = 1$

– Với chất lỏng có đường cong chảy 2 và 4 (Hình 1.29,b), $0 \le n \le 1$

– Với chất lỏng có đường cong chảy 3 (Hình 1.29,b), $1 \le n \le \infty$

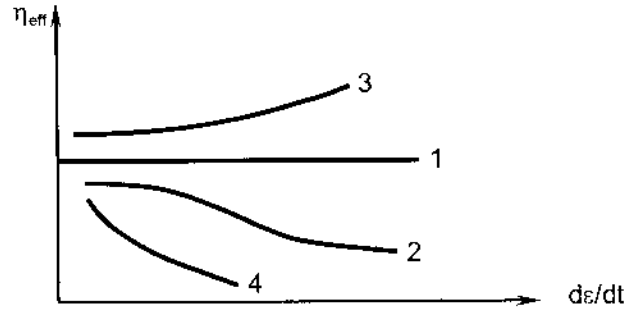
Theo đại lượng n có thể đánh giá mức độ sai lệch tính cách của chất lỏng trong quá trình chảy so với chất lỏng Newton. Vì vậy, giá trị n được gọi là chỉ số chảy. Chỉ số chảy là đặc trưng vật lý của chất lỏng.

Đối với nhiều hệ chất lỏng, thực tế đại lượng tốc độ trượt phụ thuộc vào điều kiện thí nghiệm. Do đó giá trị độ nhớt của chúng ở nhiệt độ cố định sẽ không là hằng số. Độ nhớt sẽ được xác định theo công thức:

$$\eta_{eff} = \frac{\sigma}{\frac{d\varepsilon}{dt}}$$

và được gọi là độ nhớt hiệu dụng (tức là độ nhớt phụ thuộc vào đại lượng ứng suất tác động từ bên ngoài). Sự thay đổi độ nhớt của các hệ chất lỏng đã xét trên được trình bày trong hình 1.30.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.30. *Sự thay đổi độ nhớt hiệu dụng η_{eff} theo tốc độ trượt.*

1. Chất lỏng Newton
2. Vật thể dẻo biểu kiến
3. Hệ dilatan
4. Vật thể dẻo (vật thể Bingham)

Ứng với mỗi giá trị ứng suất và tốc độ trượt của hệ chất lỏng phi Newton đều có một giá trị độ nhớt hiệu dụng η_{eff} đặc trưng cho điều kiện cụ thể tại thời điểm đó.

Sau khi xem xét các quy luật chảy của các hệ chất lỏng ta có thể xét sự chảy của các polyme. Trước hết, cần chỉ ra một số đặc điểm của trạng thái chảy của polyme.

Đặc điểm đầu tiên của polyme nóng chảy là chúng có độ nhớt cao. Ví dụ polyizobutylen (khối lượng phân tử khoảng 10^6) ở 15^0C có độ nhớt ~3.10^{11}Pa.s (3.10^{12}p); ở nhiệt độ lớn hơn T_m độ nhớt có thể giảm 1 – 2 bậc, nhưng vẫn đủ lớn đến mức polyme vẫn bảo toàn hình dạng của nó lâu vô thời hạn nếu không có lực ngoài tác dụng. Để so sánh, ta có độ nhớt của thuỷ tinh thấp phân tử là ~10^{12}Pa.s. Giá trị độ nhớt cao như vậy của polyme nóng chảy là kết quả của cấu trúc mạch dài của chúng; ngược lại, đó cũng là một bằng chứng về cấu trúc mạch dài.

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

Nếu lưu ý đến độ nhớt cao của polyme nóng chảy và sự cần thiết có lực tác động lớn để thực hiện quá trình chảy nhớt (tức là sự chuyển dịch tương hỗ của các đại phân tử), sẽ nhận thấy những tác động lớn như vậy khó

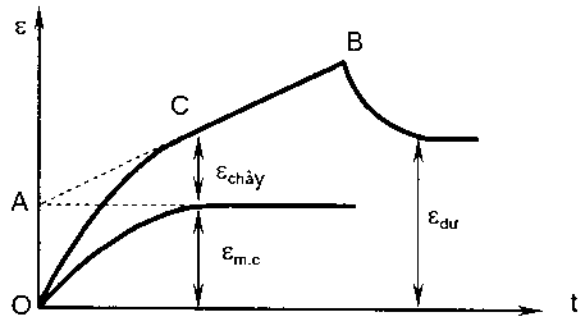
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

mà không gây ra những thay đổi hình thái sắp xếp, ví dụ sự duỗi thẳng và kéo căng các đại phân tử theo hướng tác dụng của lực. Những thay đổi này tương đối dễ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn T_m.

Vì vậy, khi làm biến dạng một vật thể cao phân tử ở trạng thái chảy nhớt đến một giá trị nào đó, sau đó lại tháo tải trọng, trong thời điểm đầu tiên ta sẽ có giá trị tổng hợp của biến dạng mềm cao và biến dạng chảy (biến dạng đàn hồi trên thực tế sẽ biến mất ngay lập tức, và giá trị của nó cũng không đáng kể so với hai biến dạng trên).

Một đặc điểm của biến dạng mềm cao là tính chất hồi phục rõ rệt của nó: biến dạng mềm cao giảm rất chậm. Như vậy, khi nghiên cứu sự chảy của polyme cần đánh giá được đại lượng chảy thực bằng cách trừ thành phần mềm cao ra khỏi giá trị biến dạng chung.

Để xác định đại lượng biến dạng chảy của polyme có thể sử dụng đường cong chảy dẻo của nó – đàn hồi sau tác dụng.



***Hình 1.31**. Sự phát triển biến dạng theo thời gian của mẫu có tính chất đàn hồi và dẻo kết hợp.*

Người ta cho mẫu biến dạng dưới tác dụng của một lực không đổi và ghi lại giá trị biến dạng theo thời gian (Hình 1.31). Sau một khoảng thời gian nào đó sẽ có một đoạn phụ thuộc tuyến tính của biến dạng theo thời gian (đoạn CB, hình 1.31). Đoạn tuyến tính này tương ứng với quá trình chảy ổn định với biến dạng mềm cao không đổi. Ngoại suy đoạn tuyến tính tới thời điểm $t = 0$ có đoạn AC đặc trưng cho quá trình chảy nhớt. Từ giá trị biến dạng chung (tung độ của OC) trừ đi giá trị biến dạng mềm cao (OA) sẽ được giá trị biến dạng chảy không thuận nghịch ở bất cứ thời điểm nào của quá trình chảy ổn định.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Cũng có thể sử dụng đoạn thứ hai của đường cong chảy dẻo, vẽ được sau khi tháo tải trọng để xác định biến dạng chảy. Sau một khoảng thời gian nào đó, do sự cuộn lại của các đại phân tử, biến dạng mềm cao sẽ biến mất và đường cong trở thành đường thẳng song song với trục hoành (Hình 1.31). Tung độ của đường thẳng này tương ứng với giá trị biến dạng dẻo. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là rất khó xác định thời điểm biến dạng mềm cao biến mất hoàn toàn. Thực vậy, trong polyme tồn tại một phổ thời gian hồi phục rất rộng, lúc nào cũng có những thời gian hồi phục cỡ hàng ngày, thậm chí hàng tháng. Những thời gian hồi phục lớn như vậy loại trừ khả năng đạt đến cân bằng trong mẫu trong phạm vi thời gian thực nghiệm thực tế. Để thúc đẩy quá trình loại bỏ biến dạng mềm cao, cần giảm thời gian hồi phục. Căn cứ vào công thức quy ước cho thời gian hồi phục ($\tau = \eta/E$), sự giảm này chỉ đạt được khi tăng nhiệt độ của mẫu hoặc cho mẫu trương trong dung môi thấp phân tử (nghĩa là giảm η).

Trong quá trình chảy của polyme có đại phân tử cứng, các giá trị biến dạng mềm cao hồi phục chậm thường rất lớn. Biến dạng mềm cao dư sẽ được duy trì lâu vô thời hạn nếu mẫu sau khi biến dạng được giữ ở nhiệt độ thấp hơn T_g. Nếu mẫu đó được nung nóng đến nhiệt độ cao hơn T_g nó sẽ dễ dàng thay đổi hình dáng (do biến dạng mềm cao dần dần mất đi).

Bằng chứng tốt nhất về biến dạng chảy thực sự trong polyme là sự đồng nhất cấu trúc của nó trước và sau khi chảy. Nếu bằng một phương pháp cấu trúc nào đó (phân tích Rontgen, kính hiển vi điện tử, khúc xạ ánh sáng kép) có thể chứng minh được rằng cấu trúc của vật liệu polyme trong mẫu trước và sau khi chảy là như nhau (ví dụ mức độ cuộn lại của đại phân tử, khoảng cách đặc trưng giữa hai đầu mạch v.v...) thì biến dạng quan sát được là hoàn toàn không thuận nghịch. Tuy nhiên phương pháp này không phải lúc nào cũng thực hiện được.

Đặc điểm thứ ba là sự tăng độ nhớt của polyme nóng chảy trong quá trình chảy của nó. Đặc điểm này gắn liền với đặc điểm thứ hai. Sự phát triển biến dạng mềm cao trong quá trình chảy polyme có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng chảy của nó. Vì biến dạng mềm cao liên quan với sự duỗi thẳng mạch phân tử nên trong quá trình chảy các phân tử sẽ duỗi dài theo hướng chảy cho đến khi xác lập được các giá trị cân bằng của hình thái sắp xếp duỗi thẳng. Sự duỗi thẳng của các đại phân tử và sự dịch chuyển của chúng

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

trong trạng thái này dường như tương đương với sự tăng độ nhớt của hệ thống vì điều đó làm sự thay đổi hình thái sắp xếp khó khăn hơn (hệ thống các phân tử duỗi thẳng luôn luôn có độ nhớt cao hơn các phân tử cuộn lại). Sự tăng độ nhớt của polyme nóng chảy trong các điều kiện đẳng nhiệt là đặc trưng riêng chỉ polyme mới có (nếu như trong quá trình chảy không xảy ra quá trình tạo cấu trúc nào). Đặc điểm này là cơ sở của khả năng tạo màng và tạo sợi của polyme nóng chảy trong các điều kiện đẳng nhiệt.

Nếu kéo sợi hoặc màng mỏng từ một loại vật liệu nào đó mà cấu tạo hoá học của nó không thay đổi trong quá trình kéo dãn, ứng suất cơ học trong đoạn sợi (hoặc màng mỏng) mới tạo thành, do thiết diện rất nhỏ, sẽ lớn hơn rất nhiều so với khối vật liệu ban đầu. Khi đó vật liệu trong sợi được kéo sẽ chảy với tốc độ lớn và nhanh chóng bị phá huỷ. Nếu trong quá trình chảy độ nhớt tăng nhanh thì độ chảy của sợi (hoặc màng) mới tạo thành có thể trở nên nhỏ hơn của vật liệu ban đầu. Khi đó dù ứng suất trong sợi (hoặc màng) có cao hơn, quá trình hình thành chúng từ khối vật liệu ban đầu vẫn xảy ra mà không mất sự liên tục (đứt quãng), nghĩa là khối vật liệu ở chân sợi (hoặc màng) sẽ liên tục chảy ra.

Cần đặc biệt nhấn mạnh là sự tăng độ nhớt trong quá trình chảy polyme chỉ xảy ra khi ứng suất tác dụng không đổi (sau này ta sẽ thấy độ nhớt của đa số các hệ polyme giảm dần khi áp suất tăng), cũng như khi nhiệt độ chảy không cao lắm. Lúc đó thời gian hồi phục các biến dạng mềm cao khá lớn. Nếu chảy ở nhiệt độ cao, giá trị của hiệu ứng này có thể giảm đi rõ rệt.

Do có sự tăng độ nhớt của hệ thống polyme khi chảy, định luật Newton không dùng được để mô tả quá trình này. Từ năm 1949, Carghin và Sokolova đã tiến hành kiểm tra thực nghiệm khả năng áp dụng định luật Newton để mô tả quá trình chảy dẻo kèm theo phát triển biến dạng mềm cao trên mô hình chảy một trục mẫu polyizobutylen khối lượng phân tử 5.10^6 trong khoảng nhiệt độ 15 – 60°C. Đối với trường hợp chảy một trục của chất lỏng, định luật Newton có thể viết dưới dạng:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \frac{dl}{l_t} \cdot \frac{1}{dt} \quad (\text{vì } d\varepsilon = \frac{dl}{l_t}),$$

trong đó: l_t – Độ dài cân bằng của mẫu ở thời điểm t.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đã xác định bằng thực nghiệm rằng quá trình chảy của các mẫu polyizobutylen có khối lượng phân tử khác nhau có thể mô tả bằng phương trình:

$$\sigma = \eta_0 \cdot \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt},$$

trong đó: l_0 – Độ dài ban đầu của mẫu

η_0 – Độ nhớt Newton ban đầu của mẫu polyme, không phụ thuộc vào ứng suất tác động và là hằng số của vật liệu.

So sánh hai vế phải của các phương trình trên ta thấy, nếu áp dụng định luật Newton vào quá trình chảy của polyizobutylen thì có thể rút ra:

$$\eta \frac{dl}{dt} \cdot \frac{1}{l_t} = \eta_0 \frac{dl}{dt} \cdot \frac{1}{l_0}.$$

Từ đó: $\eta = \eta_0 \dfrac{l_t}{l_0}$.

Trong quá trình chảy, l_t liên tục tăng lên nên tỷ số l_t/l_0 cũng tăng, nghĩa là độ nhớt η cũng tăng. Tuy nhiên, điều này chỉ xảy ra trong điều kiện biến dạng mềm cao hồi phục chậm, nghĩa là ở nhiệt độ chảy tương đối thấp.

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

Như vậy, sự dịch chuyển của phân tử đòi hỏi một năng lượng hoạt hoá nhất định. Theo định luật thứ hai của nhiệt động học, năng lượng này bằng nhiệt hoạt hoá chảy nhớt ($\Delta H_{vis.}$) và entropi hoạt hoá chảy nhớt ($\Delta S_{vis.}$).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

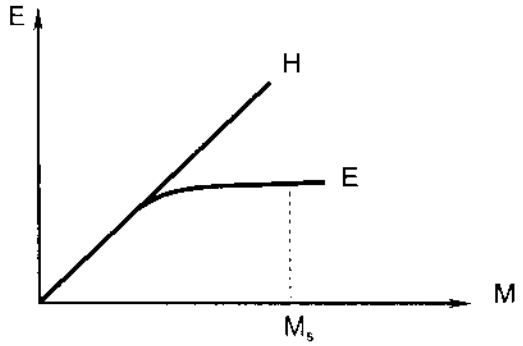
$$\Delta G_{vis.} = \Delta H_{vis.} + T\Delta S_{vis.}$$

Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy nhiệt hoạt hoá chảy nhớt liên hệ với nhiệt hoá hơi $\Delta H_{vap.}$ theo công thức:

$$\Delta H_{vap.} = 4\Delta H_{vis.}$$

Sự tương tác giữa các phân tử càng lớn thì nhiệt hoá hơi càng lớn và nhiệt hoạt hoá chảy nhớt càng lớn. Nếu xét dãy đồng đẳng các chất lỏng thì, theo quy luật trên, có thể khẳng định rằng nhiệt hoạt hoá chảy nhớt sẽ tăng tỷ lệ thuận với kích thước phân tử, tương ứng với sự tăng của nhiệt hoá hơi.

Giả sử đối với polyme, năng lượng hoạt hoá chảy nhớt tương ứng với nhiệt hoá hơi khi độ dài phân tử tăng. Khi đó chỉ với một giá trị khối lượng phân tử không lớn lắm thì sự chảy trong polyme cũng không thể xảy ra được.



Hình 1.32. *Sự phụ thuộc của nhiệt hoá hơi (H) và năng lượng hoạt hoá chảy nhớt (E) vào khối lượng phân tử trong dãy đồng đẳng polyme.*

Trên thực tế, trong dãy đồng đẳng polyme, năng lượng hoạt hoá chảy nhớt chỉ tăng theo khối lượng phân tử đến một giá trị xác định nào đó. Sau đó dù khối lượng phân tử có tăng, năng lượng này cũng không thay đổi (Hình 1.32). Quy luật này, có liên quan tới đặc điểm chuyển động nhiệt trong polyme. Như đã biết ở trên, sự chuyển dịch đồng thời của toàn bộ một đại phân tử là không có khả năng. Vì vậy, trong quá trình chuyển động nhiệt đại phân tử chuyển động từng phần một. Trong trạng thái không tải chuyển

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

động tịnh tiến của các đoạn xảy ra theo định luật thống kê và có khả năng như nhau theo mọi hướng. Ứng suất chảy làm cho một hướng chuyển động ưu tiên hơn, và đa số các đoạn sẽ chuyển động theo hướng đó (hướng chảy) mặc dù vẫn có một phần các đoạn chuyển động theo hướng khác. Sự chuyển dịch trọng tâm của đại phân tử sẽ được xác định theo chuyển động tổng hợp của các đoạn và do đó sẽ xảy ra theo hướng chảy (hướng tác động lực). Vì vậy, năng lượng hoạt hoá chảy nhớt sẽ không phụ thuộc vào độ dài khi độ dài này vượt quá kích thước của đoạn (Ms) (tương tự như trường hợp nhiệt độ hoá thuỷ tinh).

Hiển nhiên là nếu năng lượng hoạt hoá chuyển động của các đoạn càng thấp và nhiệt độ càng cao thì độ nhớt của polyme càng thấp. Sự phụ thuộc này được xác định bằng thực nghiệm và có dạng:

$$\eta = A.e^{\frac{E}{RT}}.$$

Chuyển sang dạng lôgarit ta có sự phụ thuộc tuyến tính:

$$\ln\eta = \ln A + \frac{E}{RT}.$$

Nếu sự phụ thuộc trên không hoàn toàn là đường thẳng thì vẫn có thể xác định được năng lượng hoạt hoá theo giá trị tang góc nghiêng của tiếp tuyến với đường cong tại điểm cần xác định.

Mặc dù sự chuyển động của đại phân tử trong quá trình chảy được thực hiện bằng cách chuyển động tuần tự các đoạn và năng lượng hoạt hoá chảy nhớt của polyme không phụ thuộc độ dài phân tử, độ nhớt của polyme vẫn phụ thuộc khối lượng phân tử (có thể thấy điều này qua sự tăng nhiệt độ chảy nhớt T_m theo khối lượng phân tử).

Thực vậy, sự chảy nhớt trong polyme được đánh giá theo sự chuyển dịch trọng tâm của đại phân tử. Sự chuyển dịch này được thực hiện bởi chuyển động nhiệt hỗn loạn của các đoạn, nếu càng nhiều đoạn thì trọng tâm chuyển dịch càng khó khăn. Phân tích phương trình đã dẫn ở trên có thể thấy nếu độ nhớt phụ thuộc khối lượng phân tử, còn năng lượng hoạt hoá chảy nhớt không phụ thuộc, thì hệ số A phải phụ thuộc khối lượng phân tử. ví dụ với một số polyeste thấp phân tử có công thức thực nghiệm:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\ln A = \lambda + \mu \cdot M^{1/2},$$

trong đó: λ và μ là hằng số.

Tổng quát hơn, có công thức thực nghiệm cho độ nhớt

$$\ln \eta = 3{,}4 \ln \overline{M}_w + C + \frac{E}{RT}$$

trong đó: C – Hằng số

Công thức này đúng cho nhiều polyme phân cực, không phân cực, mạch thẳng và mạch nhánh. Sự tăng của số hạng thứ nhất khi khối lượng phân tử tăng so với phương trình trên là do tăng số lượng các đại phân tử quấn bện vào nhau khi độ dài của chúng tăng lên.

Do độ nhớt được xác định bởi giá trị lực ma sát giữa các đại phân tử (nghĩa là lực tương tác giữa các phân tử) nên nó sẽ phụ thuộc rất lớn vào khoảng cách giữa các phân tử: các phân tử càng tiến gần nhau thì lực tương tác càng tăng. Vì vậy có thể suy ra độ nhớt sẽ tăng lên trong quá trình nén ép chất lỏng. Thực nghiệm đã xác định được sự tăng độ nhớt khi áp suất trên chất lỏng tăng lên. Vì polyme dễ nén ép hơn chất lỏng thấp phân tử, độ nhớt của chúng có thể tăng lên rất mạnh theo áp suất.

Khi xét cơ chế chảy của polyme, được thực hiện bởi chuyển động định hướng của các đoạn riêng biệt, cần làm rõ thêm một số vấn đề.

Trong những năm gần đây, sự tồn tại của các cấu trúc trật tự (cấu trúc ngoại vi phân tử) trong polyme vô định hình đã được chứng minh chắc chắn không chỉ ở trạng thái thuỷ tinh, mà cả ở trạng thái mềm cao, chảy nhớt và trong dung dịch. Trong polyme nóng chảy, các vùng trật tự cục bộ xuất hiện do sự tập hợp và xếp song song nhau của một số phân tử có thể làm thay đổi đáng kể tính chất chảy. Ví dụ, trong quá trình chảy có thể dịch chuyển cả những cấu trúc ngoại vi phân tử thứ cấp hoặc nhóm phân tử. Điều này sẽ làm các quy luật xét ở trên thay đổi rất nhiều.

Ví dụ khi quan sát qua kính hiển vi điện tử quá trình ép đùn polyetylen (PE), cấu trúc của nó trong thiết diện ngang là không đồng nhất. Ở gần trục của dòng polyme nhiệt độ cao hơn, còn ở rìa nhiệt độ thấp hơn do có tổn hao nhiệt. Vì vậy, ở trung tâm dòng chảy các cấu trúc ngoại vi phân tử đều bị phá huỷ và chỉ có các đại phân tử riêng rẽ chuyển động tương đối với nhau

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

và định hướng theo dòng chảy. Ở ngoài rìa dòng chảy do nhiệt độ thấp hơn, các cấu trúc thứ cấp vẫn tồn tại dưới dạng các mặt phẳng chuyển động tương đối với nhau.

Tăng ứng suất lên polyme nóng chảy cũng như tăng nhiệt độ sẽ thúc đẩy việc phá vỡ các cấu trúc ngoại vi phân tử thứ cấp và chuyển sang cơ chế chảy theo từng đoạn. Như vậy quá trình chảy của polyme phức tạp hơn rất nhiều so với sự chảy của chất lỏng thấp phân tử.

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

Nếu trong quá trình chảy của polyme có mặt một polyme khác hoặc monome có khả năng polyme hóa, các gốc hình thành khi phân tử bị phá vỡ sẽ tương tác với các chất trên và tạo thành các polyme đồng trùng hợp khối hoặc ghép.

Hiện tượng được xét trên là cơ sở của các quá trình hồi phục hoá học. Như đã biết trong phần trước (Hình 1.8) trong các polyme cấu trúc không gian sự hồi phục ứng suất chỉ xảy ra một phần, còn các biến dạng không thuận nghịch không xuất hiện. Nhưng nếu tiến hành thí nghiệm về hồi phục ứng suất với một polyme đã tạo cấu trúc không gian (ví dụ cao su đã lưu hoá) ở nhiệt độ cao thì có thể đạt đến sự hồi phục ứng suất hoàn toàn do cấu trúc hoá học bị phá vỡ dưới tác dụng của các quá trình cơ hoá. Khi đó biến dạng của mẫu trong quá trình hồi phục sẽ trở nên hoàn toàn không thuận nghịch.

Sau khi đã xét các đặc điểm trạng thái chảy của polyme có thể chuyển sang các quy luật chảy của chúng.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

1.3.6. Định luật chảy của polyme ở thể nóng chảy

Sự chảy của chất lỏng thấp phân tử trong đa số trường hợp tuân theo định luật Newton, nhưng cũng có khi sai lệch (Hình 1.30).

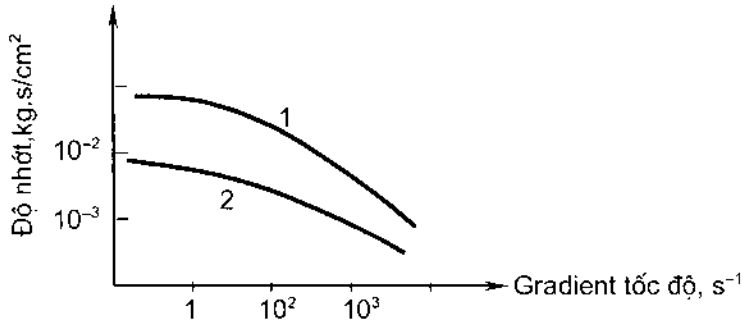
Trong số các polyme cũng có một số trường hợp mà sự chảy ở thể nóng chảy tuân theo định luật Newton. Trước hết đó là các polyme có khối lượng phân tử thấp, chảy ở nhiệt độ cao và tốc độ trượt không lớn lắm. Nói chung, các polyme nóng chảy không tuân theo định luật Newton.

Sự sai lệch so với định luật Newton có thể khác nhau đối với các hệ polyme. Ví dụ polyme khối lượng phân tử cao và có các mạch nhánh dài trong phân tử thường có giới hạn chảy rõ rệt, tức là phần nào tương tự vật thể Bingham (Hình 1.29, đường 4). Cũng có những polyme mà trong quá trình chảy độ nhớt tăng dần theo sự tăng của ứng suất trượt (không nên nhầm lẫn với sự tăng độ nhớt khi ứng suất không đổi trong quá trình chảy đã nêu ở trên. Sự tăng độ nhớt này là do các đại phân tử duỗi ra). Những hệ thống chảy như vậy được gọi là hệ dilatan (Hình 1.30, đường 3). Ví dụ của hệ dilatan là sự chảy của các hạt polyme được bôi trơn; nói chung, các hệ dilatan rất ít khi gặp trong gia công vật liệu polyme. Đối với vật liệu polyme có khối lượng phân tử đủ lớn, đường 2, hình 1.30 là đặc trưng nhất. Trong các hệ này độ nhớt cũng thay đổi theo ứng suất trượt. Nhưng khác với hệ dilatan, khi tốc độ trượt tăng lên thì độ nhớt hiệu dụng của chúng giảm xuống. Nếu vẽ đường cong chảy của một polyme nào đó thì theo đó có thể quan sát sự thay đổi độ nhớt theo gradient tốc độ:

$$\eta_{eff.} = \frac{d\sigma_T}{\frac{d\varepsilon}{dt}}$$

Trên hình 1.33 trình bày sự thay đổi độ nhớt hiệu dụng $\eta_{eff.}$ trong quá trình chảy của polymetylmetacrylat (PMMA).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.33. *Sự thay đổi độ nhớt hiệu dụng của PMMA theo gradient tốc độ 1. T = 200°C; 2. T = 250°C*

Lúc đầu, ở những tốc độ trượt nhỏ, độ nhớt không thay đổi. Sau đó khi tốc độ trượt tăng lên thì độ nhớt giảm dần đúng như quy luật của chất lỏng phi Newton – dẻo biểu kiến (Hình 1.30, đường 2).

Cần nhận xét rằng trong các điều kiện đẳng nhiệt, độ nhớt của polyme nóng chảy phụ thuộc không chỉ vào tốc độ trượt mà còn vào thời gian chảy. Đã xác định được rằng đối với một số hệ nhớt (đặc biệt là past và dung dịch polyme) các đường cong chảy lặp lại được chỉ có thể có sau khi khuấy rất mạnh, nghĩa là sau khi chúng phải chịu biến dạng trượt rất lớn. Không có sự khuấy sơ bộ như vậy, với tốc độ trượt không đổi theo thời gian, ứng suất trượt có thể tăng lên hoặc giảm xuống, tiệm cận dần tới giá trị cân bằng.

Các chất lỏng mà trong đó ứng suất trượt cần thiết để gây ra tốc độ trượt không đổi tăng dần theo thời gian gọi là reopectit. Các chất lỏng mà ứng suất trượt giảm dần theo thời gian với tốc độ trượt không đổi, gọi là ticxotrop.

Như vậy, đối với chất lỏng reopectit, độ nhớt tăng dần theo thời gian trước khi đạt giá trị cố định, còn đối với chất lỏng ticxotrop – độ nhớt giảm dần. Khác với chất lỏng ticxotrop và reopectit, độ nhớt của các hệ dilatan và dẻo biểu kiến chỉ phụ thuộc vào trạng thái trượt tức thời. Trong sự chảy của polyme, hiện tượng ticxotrop có ý nghĩa hơn nhiều so với hiện tượng reopectit.

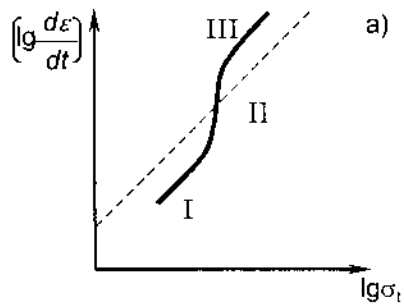
Trong trường hợp tổng quát, đường cong chảy của chất lỏng phi Newton có dạng S (Hình 1.34, a).

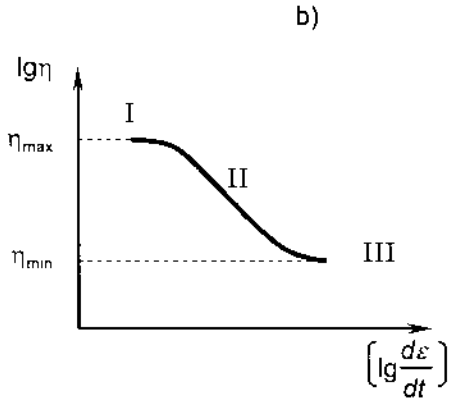
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

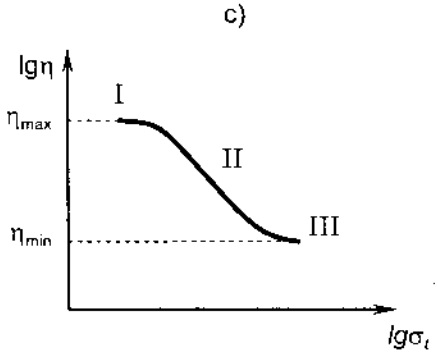
Hình 1.34. Các phương pháp biểu diễn bằng đồ thị các tính chất nhớt của polyme.

a – đường cong chảy

b, c – sự phụ thuộc của độ nhớt vào tốc độ trượt (b) và ứng suất trượt (c).







Ở những giá trị khá nhỏ hoặc khá lớn, tốc độ trượt và ứng suất trượt tỷ lệ thuận với nhau và tương ứng với giá trị độ nhớt Newton lớn nhất (η_{max}) và nhỏ nhất (η_{min}). Ta có: $\eta_{max} > \eta_{min}$

Độ nhớt Newton lớn nhất tương ứng với các trạng thái polyme mà trong đó nếu chỉ dựa trên phép đo độ nhớt thì không thể phát hiện ra sự thay đổi cấu trúc dưới tác dụng của ứng suất trượt. Thường khi đó giá trị ứng suất trượt σ_t và tốc độ trượt $d\varepsilon/dt$ khá nhỏ (Hình 1.34, vùng I). Có thể xem rằng sự thay đổi cấu trúc bắt buộc trong polyme dưới tác động trượt xảy ra chậm hơn so với biến đổi dưới tác động của chuyển động nhiệt. Để cho đơn giản, thường xem rằng trong các chế độ chảy như vậy không xảy ra sự thay đổi cấu trúc.

Đôi khi các đại lượng σ và $d\varepsilon/dt$ đạt tới giá trị đủ lớn mà tại đó cường độ tác động bên ngoài lên cấu trúc polyme vượt xa tác động của chuyển động nhiệt (Hình 1.34, vùng III). Khi đó cấu trúc sẽ không thay đổi khi tăng

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

tốc độ và ứng suất trượt. Điều này tương ứng với chế độ chảy có độ nhớt Newton nhỏ nhất cố định. Giá trị của độ nhớt Newton nhỏ nhất η_{min} và lớn nhất η_{max} có thể dễ dàng xác định từ đường cong phụ thuộc của η vào σ_t hoặc $d\varepsilon/dt$ (Hình 1.34, b, c).

Đoạn giữa của đường cong chảy (Hình 1.34, a, vùng II) gọi là nhánh cấu trúc. Trong đoạn này, khi chuyển từ một giá trị của σ_t và $d\varepsilon/dt$ sang giá trị khác có thể dễ dàng ghi nhận những biến đổi cấu trúc xảy ra dưới tác động của sự trượt qua thay đổi độ nhớt. Điều này thể hiện qua sự không tỷ lệ giữa σ_t và $d\varepsilon/dt$.

Trong điều kiện hiện nay, khi đa số vật liệu polyme được gia công trên các máy năng suất cao với tốc độ trượt khá lớn, tính cách phi Newton của polyme nóng chảy là rất điển hình.

Nguyên nhân tính cách bất thường của polyme nóng chảy rất phức tạp và đa dạng. Trong số những nguyên nhân chính của sự dị thường này có thể kể ra:

1. Hiện tượng trật tự cục bộ trong polyme nóng chảy (đã xét ở trên). Các cấu trúc ngoại vi phân tử trong hệ polyme đang chảy sẽ chuyển dịch đầu tiên dưới tác động của ứng suất trượt bởi vì tương tác giữa các cấu trúc này nhỏ hơn nhiều so với tương tác giữa các phân tử bên trong cấu trúc. Khi gradient tốc độ tăng lên, các nhóm phân tử trật tự dần dần bị phá vỡ và cấu trúc thay đổi rõ rệt.

Như vậy, do kích thước các phần tử chuyển động nhỏ đi (các nhóm, bó phân tử chuyển thành các phân tử), độ nhớt hiệu dụng của hệ thống cũng giảm xuống.

2. Sự tồn tại của các quá trình cơ hoá cũng làm giảm kích thước của các phần tử chuyển động.

3. Sự thay đổi cấu trúc xảy ra trong polyme nóng chảy do có sự định hướng các cụm phân tử duỗi thẳng và không đối xứng theo hướng chuyển dịch của chúng. Những thay đổi này cũng có thể ảnh hưởng đến độ nhớt.

Cho tới nay vẫn chưa có phương trình nào có đủ cơ sở khoa học để phản ánh định luật chảy của polyme trong khoảng tốc độ trượt rộng.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Một trong những phương trình phổ biến nhất là phương trình mũ thực nghiệm:

$$\sigma = k.\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^n,$$

trong đó hai hằng số k và n được xác định bằng thực nghiệm. Chuyển sang dạng logarit ta có:

$$\lg\sigma = \lg k + n\lg\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right).$$

Dễ dàng thấy rằng với $n = 1$ phương trình trên tương đương với định luật Newton. Trong dạng tổng quát, n được xác định theo tang góc nghiêng của tiếp tuyến với đường cong chảy tại một điểm, vậy nó chính là chỉ số chảy (xem 1.3.5).

Thực nghiệm cho thấy phương trình trên sẽ không thoả mãn nếu tốc độ trượt thay đổi trong một khoảng lớn (độ 3 – 4 bậc).

Trong số các phương trình mô tả đường cong chảy của polyme, đặc biệt ở vùng ứng suất trượt nhỏ có thể kể đến phương trình Eizenshit:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_0}\left(1 + \alpha.\sigma^2\right)$$

và phương trình Ferry:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_0}\left(1 + \beta.\sigma\right),$$

trong đó: η_0 – Độ nhớt ban đầu tương ứng với ứng suất trượt vô cùng bé

α, β – Các hằng số xác định bằng thực nghiệm.

Các phương trình trên chỉ đúng với một khoảng ứng suất trượt rất hạn chế, vì vậy chúng không được sử dụng nhiều trong thực tế.

1.3.7. Các mô hình cơ học của polyme

Cơ chế phức tạp của các hiện tượng xảy ra khi biến dạng polyme mới chỉ bắt đầu được làm rõ trong vài thập kỷ gần đây, mặc dù sự kết hợp các

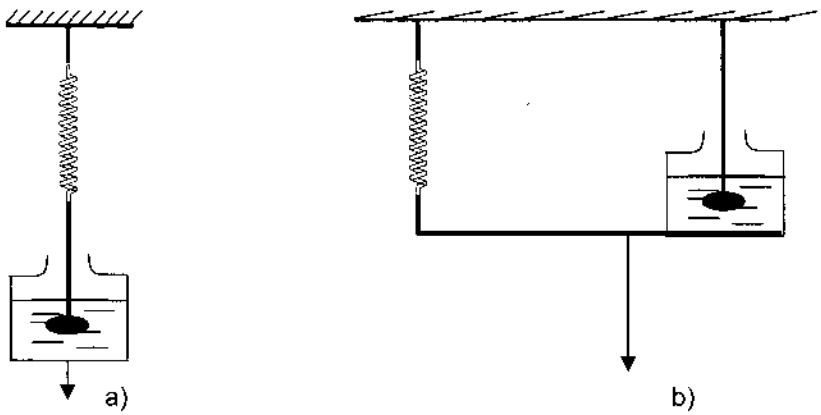
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

tính chất đàn hồi và nhớt trong một vật thể đã được biết đến từ thời Maxwell. Chính ông là người đầu tiên đưa ra mối quan hệ giữa ứng suất, thời gian tác dụng và biến dạng mà ngày nay được gọi là phương trình Maxwell.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\tau.G},$$

trong đó: G – Môđun trượt; τ – Thời gian hồi phục.

Để thiết lập phương trình này, Maxwell đã sử dụng một mô hình gồm những thành phần mà định luật biến dạng của chúng đã được biết. Đó là một lò xo đàn hồi với mô đun đàn hồi E_l biến dạng theo định luật Hook, và thành phần nhớt (gồm quả cầu hay pitông nhúng trong một chất lỏng nhớt) có độ nhớt η_1 biến dạng theo định luật Newton (Hình 1.35,a).



***Hình 1.35**. Mô hình cơ học của Maxwell (a) và Kenvin–Voigt (b)*

Trên mô hình Maxwell có thể xét một vài tính chất của polyme thực tế. Ta hãy xét quá trình hồi phục ứng suất. Khi chịu một lực tác dụng rất nhanh (thực tế là tức thời) cả hệ thống sẽ bị kéo dãn ra. Hiển nhiên là toàn bộ biến dạng được thực hiện bởi thành phần đàn hồi (lò xo). Nhưng dần dần, dưới tác dụng của ứng suất thành phần nhớt bắt đầu chuyển động và kết quả là ứng suất sẽ hồi phục hoàn toàn theo thời gian. Quá trình hồi phục này được mô tả bởi phương trình:

$$\sigma = \sigma_0 . e^{-t/\tau}.$$

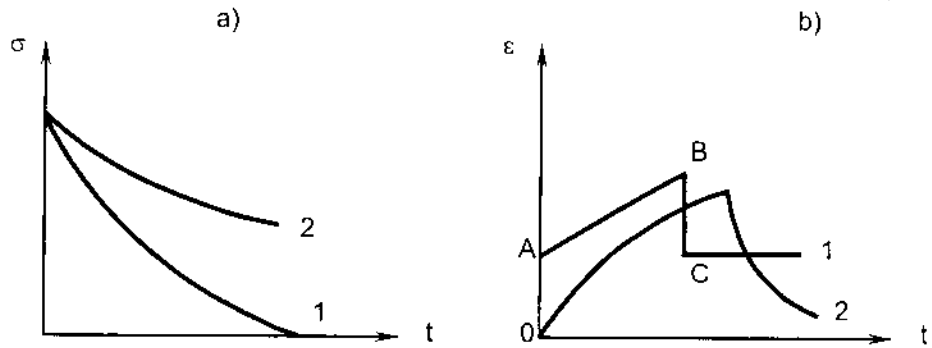
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Khi thời gian thí nghiệm rất lớn($t \gg \tau$)ta có $\frac{t}{\tau} \to \infty$ và $\sigma \to 0$, phù hợp với thực tế (Hình 1.36 a, đường 1).

Xét mô hình Maxwell dưới tác dụng của một tải trọng không đổi (hiện tượng đàn hồi sau tác dụng).

Khi có tải trọng, biến dạng của thành phần đàn hồi (lò xo) trong mô hình được phát triển tức thời (đoạn OA, hình 1.36,b). Sau đó quả cầu trong chất lỏng nhớt (thành phần nhớt) mới bắt đầu chuyển dịch. Tốc độ chuyển dịch của quả cầu phụ thuộc độ nhớt chất lỏng và là một hằng số (đoạn AB, hình 1.36, b). Khi tháo tải, thành phần biến dạng đàn hồi nhanh chóng biến mất (đoạn BC), còn thành phần không thuận nghịch trong chất lỏng nhớt vẫn được bảo toàn.

Như vậy, mô hình Maxwell không phản ảnh được hiện tượng đàn hồi sau tác dụng: nó hoàn toàn không tính đến sự đàn hồi do các đại phân tử duỗi thẳng gây ra, tức là đàn hồi không theo định luật Hook. Đặc điểm chính của sự đàn hồi này (còn gọi là elastic) là phải có một khoảng thời gian nhất định mới phát triển được. Phản xạ đàn hồi trễ như vậy có thể biểu thị bằng mô hình Kelvin – Voigt (Hình 1.35, b). Mô hình này do Kenvin và Voigt cùng đề xuất độc lập với nhau, bao gồm 2 thành phần như mô hình Maxwell.



Hình 1.36. *Tính cách của mô hình Maxwell (1) và Kenvin–Voigt (2) trong điều kiện hồi phục ứng suất (a) và đàn hồi sau tác dụng (b).*

Điểm khác ở chỗ chúng được mắc song song, do đó đại lượng dãn dài của hai thành phần khi có tải trọng là như nhau. Ứng suất chung của mô hình là tổng các ứng suất xuất hiện trong từng thành phần.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2,$$

trong đó: $\sigma_1 = E.\varepsilon$ – Ứng suất trong thành phần đàn hồi

$\sigma_2 = \eta \cdot \dfrac{d\varepsilon}{dt}$ – Ứng suất trong thành phần nhớt.

Như vậy quá trình đàn hồi của mô hình Kenvin–Voigt có thể viết:

$$\sigma = E.\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}. \qquad (*)$$

Giải phương trình theo ε trong khoảng thời gian từ 0 đến t ta có:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}\left(1 - e^{-\frac{tE}{\eta}}\right). \qquad (**)$$

Với $\tau = \dfrac{\eta}{E}$ ta có dạng tích phân của biến dạng trong mô hình Kelvin – Voigt như sau:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}\left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right).$$

Trên cơ sở các phương trình trên có thể chỉ ra ảnh hưởng của thời gian tác dụng lực lên đặc trưng biến dạng của mô hình Kelvin – Voigt. Nếu nhân (*) với $\dfrac{t}{\eta}$ ta sẽ có:

$$\frac{\sigma \cdot t}{\eta} = \varepsilon.\frac{t}{\tau} + t.\frac{d\varepsilon}{dt}. \qquad (***)$$

Khi $t \ll \tau$, tức là lực tác dụng rất nhanh, số hạng thứ nhất $\varepsilon.\dfrac{t}{\tau}$ sẽ vô cùng bé và phương trình (***) sẽ có dạng phương trình Newton: $\sigma = \eta.\dfrac{d\varepsilon}{dt}$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

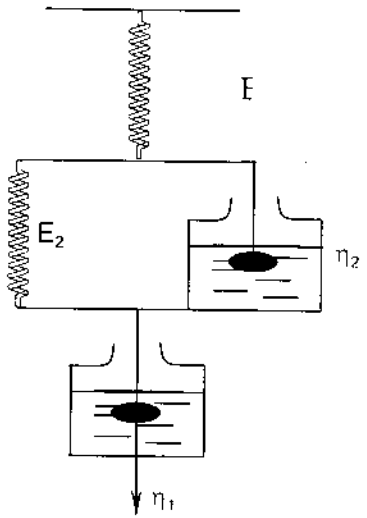
Nếu $t \gg \tau$, ở phương trình (**)' sẽ có $e^{\frac{-t}{\tau}} \to 0$ và khi đó (**)' sẽ có dạng phương trình Hook: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$.

Như vậy, biến dạng của mô hình Kelvin – Voigt sau một khoảng thời gian ngắn sẽ được xác định bởi đại lượng dịch chuyển trong thành phần nhớt, bởi vì biến dạng đàn hồi sẽ không thể hiện trước khi biến dạng không thuận nghịch phát triển, còn biến dạng chung sẽ được xác định bởi tốc độ chảy nhớt.

Nếu thời gian tác dụng lực đủ lớn, biến dạng chảy nhớt kịp phát triển hoàn toàn và quá trình biến dạng sẽ chỉ dừng lại khi lực tác dụng cân bằng với mođun của lò xo. Đại lượng biến dạng chung khi đó được xác định theo định luật Hook. Tất cả những quy luật này ngược với mô hình Maxwell.

Mô hình Kelvin – Voigt phản ánh hiện tượng đàn hồi sau tác dụng (Hình 1.36b) nhưng lại không thể biểu diễn sự hồi phục ứng suất (Hình 1.36a). Cần nhấn mạnh rằng việc dùng các mô hình để biểu diễn sự hồi phục ứng suất (mô hình Maxwell) và đàn hồi sau tác dụng (mô hình Kelvin – Voigt) chỉ thuần tuý là định tính.

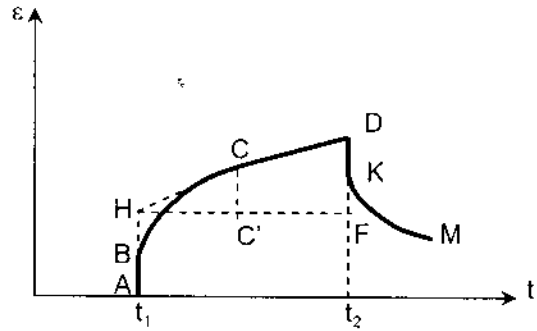
Thực tế cho thấy, biến dạng tổng hợp của polyme bao gồm biến dạng đàn hồi thực sự (theo định luật Hook) được mô tả bởi thành phần đàn hồi, biến dạng không thuận nghịch được mô tả bởi thành phần nhớt, và biến dạng mềm cao phát triển theo thời gian biểu diễn qua mô hình Kelvin – Voigt. Kết hợp cả ba thành phần trên ta có mô hình tổng quát bao gồm mô hình Maxwell và Kelvin – Voigt nối tiếp nhau (Hình 1.37).



Hình 1.37. *Mô hình tổng quát của polyme*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Nếu đặt một lực tức thời vào mô hình tổng quát thì biến dạng đàn hồi với modun E_1 của lò xo sẽ lập tức phát triển. Đại lượng biến dạng này sẽ là σ/E_1 (Đoạn AB, hình 1.38) trong đó σ là ứng suất đặt vào mô hình. Sau đó, cùng với thời gian, biến dạng không thuận nghịch của thành phần nhớt với độ nhớt η_1 cũng bắt đầu phát triển. Đồng thời cũng phát triển cả biến dạng đàn hồi của lò xo với modun E_2 bị kìm hãm bởi thành phần nhớt η_2. Đến thời điểm tương ứng với điểm C (Hình 1.38) biến dạng đàn hồi của lò xo E_2 kết thúc và sau đó chỉ quan sát thấy sự chảy nhớt trong thành phần η_1 (đoạn thẳng CD) cho tới điểm tháo tải (điểm D).



Hình 1.38. *Sự phụ thuộc độ biến dạng của mô hình tổng quát vào thời gian tác dụng lực.*

Từ lúc bắt đầu biến dạng mềm cao và dẻo (chảy nhớt), sự chảy nhớt luôn luôn tồn tại với một tốc độ không đổi được xác định bởi góc nghiêng của đoạn thẳng CD. Ngoại suy đường thẳng CD tới điểm cắt đường AB kéo dài tại điểm H, ta có thể xác định giá trị biến dạng không thuận nghịch phát triển cùng lúc với biến dạng mềm cao. Đó chính là đoạn CC'. Đường cong BC cho thấy quá trình phát triển biến dạng mềm cao với giá trị bằng đoạn BH và được xác định bằng hệ thức BH = $\dfrac{\sigma}{E_2}$. Giá trị đoạn thẳng DF tương ứng với biến dạng không thuận nghịch và bằng: DF = $\dfrac{\sigma}{\eta_1}\cdot(t_2 - t_1)$, trong đó $t_2 - t_1$ là thời gian tác dụng lực.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Khi tác dụng của lực chấm dứt (điểm D) biến dạng đàn hồi sẽ biến mất (đoạn DK = AB) và đoạn KM biểu thị sự co lại từ từ của lò xo E_2, nghĩa là biến dạng mềm cao cũng dần dần biến mất. Điểm M tương ứng với thời điểm kết thúc sự co của toàn mẫu, tung độ của M xác định bởi đại lượng biến dạng chảy và bằng đoạn DF.

Biến dạng tổng hợp trong cả thời gian t có thể biểu thị bằng phương trình tổng quát có tính đến quy luật biến dạng của các thành phần riêng rẽ đã nêu trên

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2}\left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right) + \frac{\sigma}{\eta_1} \cdot t \,,$$

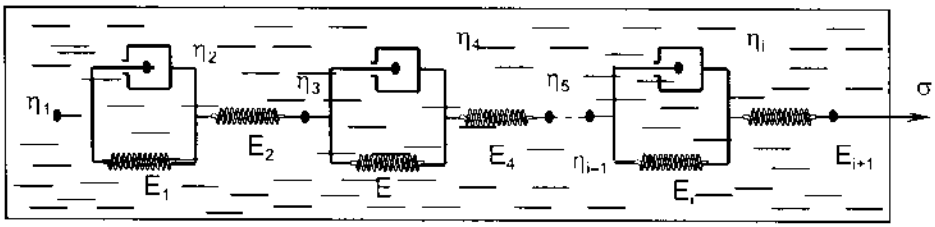
trong đó: t – Thời gian thí nghiệm; τ – Thời gian hồi phục của mô hình Kelvin – Voigt.

Các mô hình xét trên phản ánh định tính một phần hoặc toàn bộ các tính chất hồi phục của polyme, thể hiện rõ nhất trong những vùng chuyển tiếp từ trạng thái vật lý này sang trạng thái vật lý khác. Có thể coi là trong polyme có cả các yếu tố nhớt lẫn đàn hồi. Chính vì vậy các vật thể polyme được gọi là đàn hồi – nhớt.

Mô hình tổng quát dù sao cũng chỉ mô tả một cách định tính tính cách của các polyme với phân tử mạch thẳng. Các tính toán định lượng không thực hiện được vì trong mô hình có nhiều giả định. Ngoài ra, nó không tính đến một đặc điểm quan trọng của polyme – đó là sự chuyển động độc lập tương đối với nhau của các đoạn. Vì vậy, mô hình tổng quát có thể coi là mô hình của một đoạn, còn đại phân tử (là một chuỗi các đoạn nối tiếp) là mô hình bao gồm chuỗi mô hình các đoạn.

Tuy nhiên, chuỗi mô hình các đoạn còn chưa thể hiện được hoàn toàn tính cách của các polyme thực tế trong đó các đại phân tử không tồn tại độc lập mà tương tác lẫn nhau. Sự tương tác này đã được tính đến trong mô hình tổng quát của polyme mạch thẳng do Carghin và Slonimski đề xuất (Hình 1.39). Mặc dù về hình thức, mô hình này tương tự mô hình các đoạn nối tiếp nhau, nó có ý nghĩa vật lý bao trùm hơn. Trong mô hình này, môi trường chung có độ nhớt η được coi là tổng thể các đại phân tử lân cận có tác động cản trở sự thay đổi hình thái sắp xếp và chuyển động tịnh tiến của một đại phân tử.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 1.39. *Sơ đồ mô hình tổng quát của polyme mạch thẳng*

Mô hình sau cùng này thể hiện toàn bộ các hiện tượng hồi phục trong polyme vô định hình (ba trạng thái vật lý, hiện tượng đàn hồi sau tác dụng, hồi phục ứng suất v.v...). Các mô hình mở ra khả năng nghiên cứu lý thuyết các định luật biến dạng của polyme và mối liên quan của chúng với cấu tạo phân tử. Thực vậy, khi thay đổi độ nhớt của các chất lỏng và độ đàn hồi của các lò xo trong từng mô hình nhỏ (mô hình đoạn) ta có thể biểu thị polyme với các độ mềm dẻo của đại phân tử khác nhau.

1.4. POLYME TINH THỂ

Trước đây (mục 1.2) đã xét những đặc điểm trạng thái trật tự của polyme và nhấn mạnh một số điểm sau:

Điều kiện cần để kết tinh polyme là sự tạo thành một trật tự nhất định cả trong việc sắp xếp các đại phân tử lẫn trong các mắt xích tạo thành chúng.

Sự không trùng hợp của các tiêu chuẩn cấu trúc và nhiệt động khi đánh giá trạng thái pha của polyme.

Trong polyme tinh thể có tồn tại một bộ phận không trật tự rất lớn được gọi là "phần (pha) vô định hình". Phần vô định hình này có thể đạt tới 50% thể tích hoặc hơn nữa.

Để làm rõ nguyên nhân các điểm trên, ta hãy xét quá trình chuyển từ hệ thống các đại phân tử mềm dẻo riêng biệt sang trạng thái ngưng tụ của chúng. Vì không tồn tại polyme thể khí nên có thể coi dung dịch polyme loãng là hệ thống các đại phân tử riêng biệt. Khi cô đặc đến giới hạn dung dịch có thể chuyển thành polyme nguyên chất trong trạng thái ngưng tụ. Vậy các đại phân tử sẽ sắp xếp trong trạng thái này ra sao?

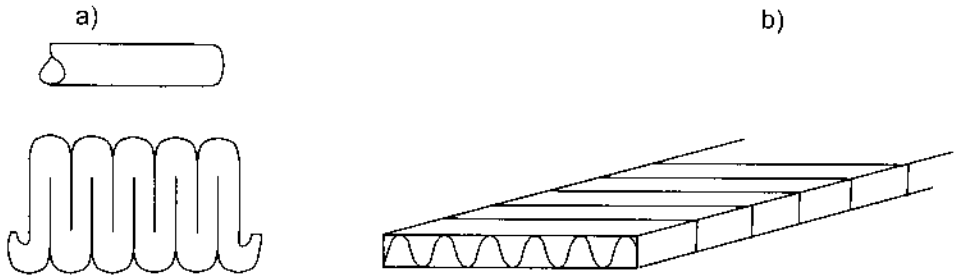
Về nguyên tắc có hai khả năng. Nếu đại phân tử đủ mềm dẻo thì trong dung dịch loãng nó có dạng cuộn tròn. Khi dung môi được đuổi dần một

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

cách thận trọng, các cuộn này vẫn giữ nguyên hình dạng và xích lại gần nhau đến một khoảng cách nhất định nào đó. Giá trị khoảng cách này sẽ do đặc trưng tương tác giữa các phân tử quyết định. Vì kích thước các cuộn xấp xỉ bằng nhau (nếu độ phân tán thấp) nên việc chúng sắp xếp trên một khoảng cách nhất định đối với nhau có thể khá chuẩn và tương ứng với trật tự ba chiều xa. Như vậy khi xét đặc tính của tập hợp các phân tử polyme ta thấy điều kiện kết tinh được thực hiện. Những cấu trúc được tạo thành như vậy mà trong mỗi góc của mạng tinh thể đều có các đại phân tử cuộn tròn, được gọi là tinh thể globul. Các cấu trúc tinh thể như vậy đặc trưng chủ yếu cho các polyme có nguồn gốc sinh học. Chúng thường chỉ bền vững khi giữa các globul có các phân tử dung môi nhỏ. Các tinh thể globul có thể quan sát thấy bằng các kính hiển vi quang học thông thường. Chúng có các mặt rõ ràng và nhiệt độ nóng chảy xác định, nghĩa là có các dấu hiệu nhiệt động học của pha tinh thể.

Tuy nhiên theo quan điểm phân tích cấu trúc, các tinh thể globul lại là pha vô định hình vì các mắt xích riêng rẽ của các đại phân tử bên trong các globul lại sắp xếp hoàn toàn hỗn loạn.

Khả năng thứ hai khi cô đặc các dung dịch polyme loãng là trong quá trình tiến lại gần nhau các globul dần dần duỗi ra do sự tương tác giữa các phân tử. Trên thực tế, một hệ thống các đại phân tử quấn bện hỗn loạn với nhau ít có khả năng xảy ra (xem 1.2). Ngoài ra, các kết quả thực nghiệm những năm gần đây cho thấy trạng thái vô định hình của các polyme mạch thẳng (mềm cao và chảy nhớt) được đặc trưng bởi mức độ trật tự rất lớn của các đại phân tử và bởi sự tồn tại của các cấu trúc ngoại vi phân tử đơn giản nhất – các bó.



Hình 1.40. *Sơ đồ các bó duỗi thẳng và cuộn lại thành "băng" (a) và "tấm" tạo thành từ các "băng" (b)*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Như vậy, trong quá trình cô đặc dung dịch polyme, các đại phân tử có thể duỗi dần ra khi tiến lại gần nhau và tạo thành các bó trong trạng thái ngưng tụ. Tuy nhiên, các bó chưa phải là tinh thể vì bên trong nó mới chỉ có các đại phân tử được sắp xếp theo một trật tự nhất định. Để có sự kết tinh trong bó, các đoạn riêng rẽ của đại phân tử – các mắt xích – cũng phải được sắp xếp trật tự. Nếu các đại phân tử tạo thành bó có độ đều đặn cần thiết của mạch (trong trường hợp này đã có sẵn trật tự sắp xếp các mắt xích) và đủ mềm dẻo (sao cho trong quá trình kết tinh chuyển động nhiệt có thể sắp xếp các mắt xích theo một trật tự phù hợp với cấu tạo mạng tinh thể) thì sẽ xảy ra sự kết tinh trong bó. Như vậy ở trong bó đã tạo thành một mạng lưới không gian mà ở mỗi nút của nó có một mắt xích cơ bản của đại phân tử. Khi đó nhiệt kết tinh sẽ toả ra.

Sự kết tinh trong bó sẽ dẫn đến sự thay đổi đáng kể hình dạng của bó. Sau khi trở thành một pha mới, các bó sẽ có bề mặt phân cách giữa chúng với phần vô định hình còn lại của đại phân tử. Do bó là một hình thể khá dài so với bề dày khá nhỏ, bề mặt riêng (tức là bề mặt của một đơn vị thể tích) của nó sẽ rất lớn. Như vậy bó kết tinh sẽ có năng lượng bề mặt lớn và nó có xu hướng chuyển về hình dạng bền vững hơn với năng lượng bề mặt nhỏ hơn. Cho nên để có lợi về nhiệt động, bó sẽ không duỗi thẳng mà xếp lại nhiều lần thành "băng" (Hình 1.40,a) sao cho phần lớn các bề mặt bên của nó xếp sát vào nhau. Sự uốn như vậy có thể thực hiện dễ dàng vì các đại phân tử trong bó rất mềm dẻo và tỷ lệ các kích thước của bó cũng xấp xỉ tỷ lệ các kích thước của đại phân tử ban đầu.

Khi bó tạo thành băng sẽ có lợi về năng lượng bề mặt do diện tích bề mặt giảm mạnh, nhưng lại không có lợi về năng lượng thể tích vì các điểm uốn của bó mạng tinh thể sẽ bị phá vỡ. Nếu các điểm uốn không quá nhiều, tổng năng lượng của băng có thể sẽ nhỏ hơn tổng năng lượng của bó duỗi thẳng. Vì vậy khi kết tinh bó sẽ lập tức xếp lại thành băng.

Băng chưa phải là hệ thống với năng lượng tự do nhỏ nhất do đó quá trình hình thành các cấu trúc tinh thể chưa kết thúc ở đây. Vì bề dày của băng không lớn lắm và bằng bề dày của bó, còn bề rộng xấp xỉ 100 – 200 Å (đối với các polyme khác nhau) nên băng còn có bề mặt khá lớn và năng lượng bề mặt của nó cũng lớn. Kết quả là các băng có xu hướng ghép với nhau ở phía các mặt phẳng của chúng tạo ra cấu trúc dạng bản mỏng. Các

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

bản này có bề dày bằng bề rộng của băng và lại tiếp tục xếp chồng lên nhau trong quá trình phát triển tạo thành đơn tinh thể polyme có thể tích lớn. Những tinh thể như vậy gọi là tấm, ví dụ như tinh thể polyetylen (Hình 1.40,b).

Cần nhấn mạnh là không phải lúc nào quá trình kết tinh cũng dẫn đến việc hình thành các tinh thể tấm. Đôi khi nó tạo thành các tinh thể dài và hẹp dạng kim gọi là fibril.

Nghiên cứu cấu trúc các fibril cho thấy các mạch polyme trong đó được xếp vuông góc với trục lớn của fibril. Đó chính là kết quả của việc các mạch polyme xếp lại thành băng.

Trong nhiều trường hợp việc hình thành các tinh thể chuẩn như dạng tấm hoặc fibril không xảy ra. Thay vào đó là các cấu trúc tinh thể phức tạp và đa dạng mà một trong số đó là các spherulit. Đó là các cấu trúc tinh thể dạng cầu hoặc gần cầu bao gồm rất nhiều tinh thể xuất phát từ một điểm và toả ra theo hướng các bán kính hình cầu. Các spherulit có bề mặt rõ rệt và kích thước đạt tới 0,1 ÷ 0,5 mm. Spherulit là dạng chiếm ưu thế trong hình thái của các polyme kết tinh trong khối.

Điểm đặc trưng của cấu trúc spherulit là sự có mặt của các đơn vị fibril trong đó. Hiện nay đã xác định rõ ràng rằng sự phát triển của các fibril là giai đoạn cơ bản của quá trình phát triển spherulit. Các fibril phát triển từ một mầm trung tâm theo hướng các bán kính và hình thành các nhánh.

Một đặc điểm khác của cấu trúc spherulit là trục dài của các đại phân tử trong đó nằm vuông góc với bán kính spherulit, tức là vuông góc với các fibril.

Sau khi hình thành spherulit, quá trình tạo thành các hình thái cấu trúc có thể vẫn tiếp diễn – các spherulit thường ghép lại với nhau thành các cấu trúc phức tạp hơn, ví dụ các tấm lớn từ các spherulit.

Hai dạng cấu trúc tinh thể: dạng globul và dạng bó, chỉ là các trường hợp biên có thể xảy ra. Trên thực tế, trong polyme tinh thể có thể tồn tại tất cả các dạng cấu trúc đã nêu trên. Ngoài ra còn có thể có các bó vô định hình (không kết tinh được do các lỗi tình cờ nào đó trong cấu trúc hoặc do không kịp kết tinh) và các đại phân tử cuộn lại (dạng globul).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Tuỳ thuộc vào điều kiện kết tinh có thể xuất hiện những cấu trúc ngoại vi phân tử hết sức đa dạng. Điều này làm cho các vật liệu polyme đi từ cùng một loại đại phân tử có thể có các tính chất rất khác nhau.

Như vậy bất cứ polyme nào, dù là có cấu trúc tinh thể hoàn hảo nhất, vẫn có những vùng "không trật tự". Trên cơ sở đó, khái niệm "mức độ tinh thể", tức là hàm lượng tương đối của các vùng tinh thể, đã được đưa ra.

Khi đưa ra khái niệm này, người ta xuất phát từ một đặc điểm: đó là sự tồn tại trong polyme các vùng kết tinh và vô định hình và sự cần thiết đánh giá tỷ lệ của chúng. Tuy trong polyme tồn tại dạng cấu trúc trật tự (băng, tấm, fibril, spherulit v.v...) và nhiều dạng không trật tự (bó vô định hình, các globul riêng rẽ v.v...) nhưng polyme tinh thể vẫn chỉ là hệ thống một pha – pha tinh thể – bởi vì sự phân tách vật lý giữa các vùng trên là không thể được. Những vùng không trật tự trong các polyme tinh thể có thể coi như những lỗi trong cấu tạo tinh thể tương tự trong các tinh thể thấp phân tử.

Các đặc điểm của sự kết tinh và hình thái cấu trúc tinh thể của polyme đã gây ra một loạt các tính chất đặc biệt của polyme tinh thể. Trước hết, sự kết tinh gần như làm mất hoàn toàn biến dạng mềm cao vì các đoạn của các đại phân tử trong các vùng kết tinh đã mất đi độ linh động của chúng. Không những thế, độ linh động của các đoạn lân cận vùng vô định hình cũng bị hạn chế. Độ linh động bị hạn chế làm cho số lượng các hình thái sắp xếp có thể có của đại phân tử giảm đi.

Nếu các đoạn phân tử trong phần vô định hình càng liên kết nhiều với các tinh thể đang phát triển thì độ linh động của chúng càng bị hạn chế. Tuy nhiên, quá trình kết tinh và hình thành sự sắp xếp chuẩn của các mắt xích phân tử đòi hỏi sự chuyển dịch của chúng đến vị trí mới. Sự dịch chuyển này (chính là sự thay đổi hình thái sắp xếp) lại rất khó khăn nên ở đây sẽ thể hiện các quá trình hồi phục. Do có cả một phổ các thời gian hồi phục, trong đó có những thời gian hồi phục rất lớn, trạng thái tinh thể của polyme thực tế không bao giờ cân bằng về nhiệt động.

1.4.1. Đặc điểm tính chất của polyme tinh thể

Đặc điểm thứ nhất – Khác với các tinh thể thấp phân tử có nhiệt độ nóng chảy rõ rệt và xác định, polyme tinh thể chỉ có một khoảng nhiệt độ nóng chảy.

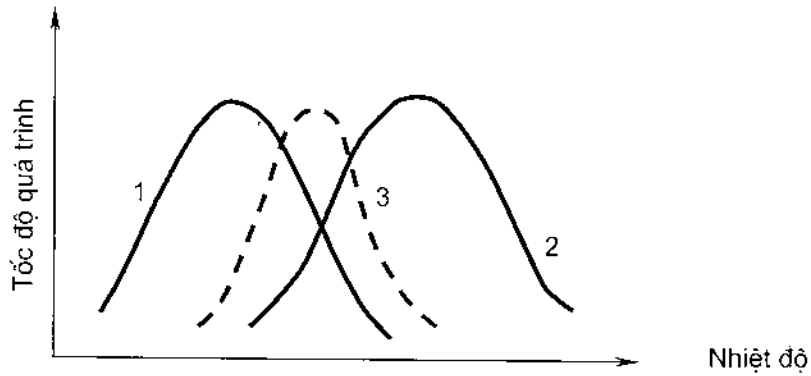
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Sự mô tả nhiệt động bước chuyển pha loại một đối với hệ một cấu tử (ta quy ước sự chảy của polyme tinh thể như vậy) ở áp suất cố định cho thấy nhiệt độ của bước chuyển pha này không phụ thuộc vào hàm lượng tương đối của bất cứ pha nào trong hệ cân bằng. Sự chảy là liên tục và hết sức rõ rệt; nhiệt độ chảy là một đại lượng đặc trưng và biểu thị bằng công thức:

$$T_{nc} = \frac{\Delta H}{\Delta S} ,$$

trong đó: ΔH và ΔS – Sự thay đổi entalpi và entropi của sự chảy.

Công thức này áp dụng được cho các tinh thể thấp phân tử và cả tinh thể cao phân tử nếu chấp nhận giả định trên.



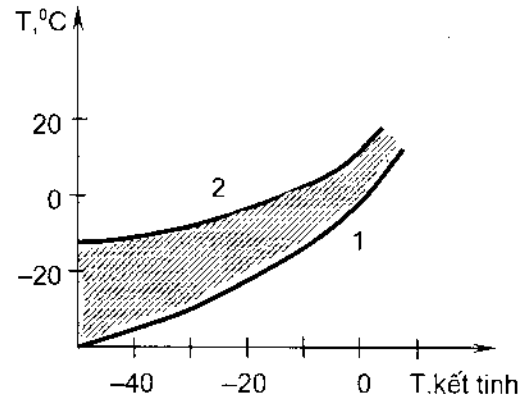
Hình 1.41. *Sự phụ thuộc vào nhiệt độ kết tinh của: tốc độ tạo mầm (1); tốc độ phát triển mầm (2); tốc độ kết tinh chung (3).*

Sự tồn tại các cấu trúc hình thái khác nhau trong polyme tinh thể (băng, tấm, fibril v.v...) với năng lượng bề mặt khác nhau dẫn đến năng lượng tự do khi chảy của chúng cũng khác nhau (do entropi chảy khác nhau). Do đó, nhiệt độ chảy cũng khác nhau. Sự chảy các polyme tinh thể thực tế thường xảy ra trong khoảng từ 10 đến 30 độ hoặc hơn nữa (tuỳ thuộc vào điều kiện kết tinh). Khoảng nhiệt độ chảy càng hẹp nói lên cấu trúc tinh thể càng hoàn hảo.

Đặc điểm thứ hai là sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào các yếu tố không phải nhiệt động học. Một trong những yếu tố đó là điều kiện kết tinh, bao gồm nhiệt độ xảy ra sự kết tinh và khoảng thời gian mà polyme nóng chảy đang kết tinh được giữ trong đó. Sự có mặt các phân tử mạch dài

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

dĩ nhiên làm chậm đáng kể quá trình kết tinh so với các chất thấp phân tử. Tốc độ chung của quá trình kết tinh được xác định bởi tỷ lệ giữa tốc độ hình thành các mầm kết tinh và tốc độ phát triển của chúng. Các tốc độ này đạt tới giá trị cực đại ở các nhiệt độ khác nhau (Hình 1.41). Số lượng mầm tinh thể lớn nhất được hình thành ở nhiệt độ thấp nhưng khi đó tốc độ phát triển của chúng lại nhỏ. Đó là vì việc chuyển dịch các đoạn phân tử cần thiết cho sự sắp xếp trật tự cấu trúc gặp khó khăn. Ngoài ra, càng nhiều mầm kết tinh thì sự đa dạng trong các vùng vi mô của polyme càng lớn. Do đó, ở nhiệt độ thấp hình thành các tinh thể kém hoàn hảo hơn với số lượng lỗi và ứng suất nội lớn. Chúng làm cho tinh thể dễ bị phá huỷ hơn khi nóng chảy nghĩa là giảm nhiệt độ nóng chảy. Trong trường hợp này các tinh thể khác nhau có tốc độ thay đổi tỷ số $\Delta H/\Delta S$ khi kết tinh và nhiệt độ nóng chảy T_m khác nhau rất xa. Khi tăng nhiệt độ kết tinh, nồng độ các mầm kết tinh không cao nhưng sự chuyển dịch các đoạn phân tử dễ dàng hơn. Khi đó các tinh thể lớn lên nhanh hơn, có hình dạng chuẩn hơn, ít lỗi và ứng suất nội hơn và năng lượng bề mặt nhỏ hơn. Những tinh thể hoàn hảo hơn như vậy sẽ nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn và trong một khoảng nhiệt độ chảy nhỏ hơn. Đặc điểm này có thể dễ dàng thấy ở cao su tự nhiên (Hình 1.42).



Hình 1.42. *Sự thay đổi khoảng nóng chảy của tinh thể cao su tự nhiên theo sự thay đổi nhiệt độ kết tinh.*

1. Bắt đầu chảy
2. Kết thúc chảy

Nhiệt độ kết tinh tối ưu của polyme nóng chảy có thể coi là nhiệt độ mà ở đó đạt được tỷ lệ tối ưu giữa tốc độ hình thành và tốc độ phát triển của tinh thể. Khi nhiệt độ cao quá, tốc độ phát triển của các mầm sẽ rất lớn nhưng nồng độ thấp của chúng làm tốc độ chung của quá trình kết tinh không lớn.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Cần thấy rằng trong mọi trường hợp nhiệt độ chảy của polyme tinh thể đều cao hơn nhiệt độ kết tinh. Có một quy tắc thực nghiệm là $T_{kt.\max} = 0{,}9T_{nc}$ trong đó $T_{kt.\max}$ – nhiệt độ tại đó tốc độ kết tinh là cực đại; T_{nc} – nhiệt độ nóng chảy của polyme. Ví dụ polystyren izotactic có nhiệt độ nóng chảy là 235^0C, theo quy tắc trên có thể dự đoán tốc độ kết tinh cực đại của nó là ở 184^0C. Điều này đúng với các kết quả thực nghiệm.

Thời gian kết tinh dài cũng làm cho việc tạo thành các cấu trúc tinh thể hoàn hảo hơn (tức là ít khuyết tật hơn). Khi đó nhiều quá trình hồi phục chậm đã kịp xảy ra làm tháo bỏ được các ứng suất nội, khắc phục các lỗi và do đó hình dạng tinh thể sẽ chuẩn hơn. Như vậy tăng thời gian kết tinh sẽ làm tăng nhiệt độ nóng chảy polyme tinh thể.

Đặc điểm thứ ba là sự khác biệt rõ rệt của tốc độ chuyển từ trạng thái tinh thể sang trạng thái vô định hình và ngược lại, nghĩa là tốc độ kết tinh và nóng chảy. Nếu như quá trình nóng chảy polyme tinh thể xảy ra khá nhanh thì quá trình kết tinh lại có thể rất lâu. Ví dụ, mức độ kết tinh của cao su tự nhiên ở nhiệt độ phòng sau 5 – 10 năm chỉ đạt khoảng 10 – 15%, sau 30 năm khoảng 25 – 30%, trong khi đó để làm chảy cao su đã kết tinh một phần ở 60^0C chỉ mất 1 – 2 giờ.

Tốc độ kết tinh và nóng chảy khác nhau của polyme có liên quan đến cấu trúc mạch dài của chúng và cho phép chế tạo polyme thuỷ tinh vô định hình từ polyme tinh thể bằng cách làm lạnh nhanh thể nóng chảy của chúng. Thậm chí các hệ thống quá lạnh này có thể được sử dụng lâu dài.

Đối với thuỷ tinh chế tạo từ polyme tinh thể có thể sử dụng các phương pháp thông thường (ví dụ phương pháp cơ nhiệt) để xác định nhiệt độ hoá thuỷ tinh. Như vậy, mặc dù các polyme tinh thể không thể hiện các biến dạng mềm cao rõ rệt, chúng vẫn có nhiệt độ hoá thuỷ tinh đặc trưng. Ví dụ đó là nhiệt độ mà phần vô định hình của chúng hoá thuỷ tinh. Nhiệt độ hoá thuỷ tinh của polyme tinh thể luôn luôn thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chúng. Một số mối liên hệ giữa T_g và T_{nc} đã được xác định bằng thực nghiệm. Chẳng hạn với polyme có hình thái sắp xếp không đối xứng của đại phân tử ta có T_g: T_{nc} = *2:3*; còn nếu đại phân tử có hình thái sắp xếp đối xứng ta có T_g: T_{nc} = *1:2* (*T* – Nhiệt độ tuyệt đối). Những tỷ lệ này khá đúng với nhiều polyme tinh thể.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đặc điểm thứ tư của polyme tinh thể: Trong dãy đồng đẳng polyme có khối lượng phân tử đủ lớn, nhiệt độ nóng chảy của chúng không phụ thuộc khối lượng phân tử. Tính chất của mạng tinh thể do bản chất của các đơn vị cấu trúc tại các nút của mạng, đại lượng các đoạn linh động quyết định, chứ không phải do độ dài phân tử nói chung. Hơn nữa khi các đại phân tử tập trung thành bó thì tính độc lập của chúng phần nào bị mất đi. Các đầu mút của các đại phân tử nằm trong các điểm khác nhau của bó do đó sự khác biệt về độ dài phân tử bị bó che khuất và không thể hiện được.

Nếu xét thật chính xác, nhiệt độ nóng chảy của polyme tinh thể vẫn phụ thuộc khối lượng phân tử: khối lượng phân tử thấp thì T_{nc} sẽ nhỏ hơn. Tuy nhiên ở những giá trị khối lượng phân tử đủ lớn sự khác biệt về T_{nc} là rất nhỏ, tương đương sai số của phép đo. Cần chú ý rằng giá trị khối lượng phân tử có ảnh hưởng rõ rệt đến tốc độ kết tinh: thông thường các đồng đẳng thấp phân tử kết tinh nhanh hơn nhiều.

Như vậy, sau khi xét các đặc điểm của polyme tinh thể có thể kết luận rằng các đặc điểm này liên quan đến cấu trúc mạch dài của phân tử polyme. Trong trường hợp này các mắt xích cấu trúc được kết tinh không phải là những phần tử tách biệt như trường hợp tinh thể thấp phân tử, mà được nối với nhau bằng liên kết hoá trị. Từ đó dẫn đến sự phức tạp của trạng thái tinh thể của polyme.

1.4.2. Động học kết tinh polyme

Do mật độ polyme tinh thể luôn luôn cao hơn mật độ polyme hình thành bằng cách làm lạnh nhanh thể nóng chảy nên đa số các nghiên cứu động học kết tinh polyme được thực hiện bằng phương pháp dilatomet. Phương pháp này rất thuận tiện cho việc xác định mức độ kết tinh của mẫu polyme theo thời gian kết tinh.

Cơ sở của việc phân tích động học kết tinh polyme là giả thiết cho rằng quá trình kết tinh bao gồm nhiều giai đoạn. Giả định rằng khi làm lạnh nhanh polyme nóng chảy đến một nhiệt độ nhỏ hơn T_{nc}, các mầm kết tinh sẽ xuất hiện lộn xộn trong toàn bộ thể tích mẫu. Những mầm này có thể xuất hiện tức thời vào thời điểm bắt đầu kết tinh, cũng có thể xuất hiện trong pha lỏng trong suốt quá trình kết tinh. Trong trường hợp đầu, số lượng mầm không phụ thuộc thời gian, còn trong trường hợp sau có thể coi là có mối quan hệ phụ thuộc.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$m = N.t,$$

trong đó: m – Số lượng mầm ở thời điểm t

N – Tốc độ tạo mầm.

Mặt khác, có thể xem rằng các mầm có thể phát triển theo một chiều, hai chiều hay cả ba chiều. Khi đó sẽ hình thành tương ứng các phân tử hình que, đĩa hoặc hình cầu. Cuối cùng các phần tử phát triển chạm vào nhau, sự phát triển ngừng lại ở chỗ tiếp xúc và cả khối biến thành pha mới.

Kích thước của các vùng tinh thể phát triển tăng lên theo thời gian, và thường giả định rằng $r = G.t$, trong đó r – kích thước tương ứng nào đó (ví dụ bán kính hạt hình cầu), G – tốc độ phát triển.

Việc phân tích quá trình kết tinh polyme trên cơ sở lý thuyết chung về động học chuyển pha của Abram, đồng thời tính đến các đặc trưng riêng của hệ polyme, đã dẫn đến phương trình:

$$1 - \alpha = \exp.\left(-z.t^{n}\right),$$

trong đó: α – Phần trọng lượng của pha tinh thể, hay mức độ kết tinh. ($\alpha = W_s/W_0$, W_s và W_0 là trọng lượng của pha tinh thể và của polyme ban đầu).

z – Hằng số xác định bởi công thức:

$$z = \pi.N.G^{3}.\rho_s/(3\rho_l),$$

với: ρ_s, ρ_l – Mật độ pha tinh thể và pha lỏng

N, G – Tương ứng tốc độ tạo mầm và tốc độ phát triển mầm.

n – Chỉ số Abram, có giá trị nguyên từ 1 đến 4.

Khi xác định bằng thực nghiệm sự phụ thuộc của mức độ kết tinh vào thời gian kết tinh và xây dựng đồ thị phụ thuộc của $\log\left[-\ln\left(1-\alpha\right)\right]$ vào $\log t$ sẽ được đường thẳng theo góc nghiêng đường thẳng này sẽ xác định được n, theo điểm cắt với trục tung sẽ có giá trị hằng số tốc độ z.

Giá trị n và z là những thông số cơ bản có thể xác định khi nghiên cứu động học kết tinh của polyme trong khối. Chỉ số Abram cho biết thông tin định tính về bản chất của quá trình tạo mầm và phát triển. Hằng số tốc độ z (vốn là hàm số của các tốc độ tạo mầm và phát triển) về nguyên tắc có thể dùng để đánh giá định lượng quá trình kết tinh nếu các thông số N và G xác định được nhờ các phương pháp quang học (kính hiển vi). Chỉ số Abram được thể hiện bằng tổng các chiều tăng trưởng của tinh thể (chỉ số a) và chỉ

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

số phụ thuộc thời gian của quá trình tạo mầm (chỉ số b). Chỉ số b sẽ bằng 0 khi tạo mầm xảy ra tức thời, hoặc bằng 1 khi nồng độ của mầm tăng tuyến tính theo thời gian. Trong bảng 1.2 là các giá trị của chỉ số Abram cho các dạng tạo mầm và phát triển của tinh thể.

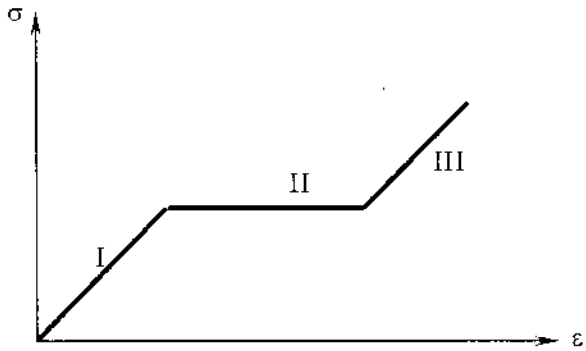
Bảng 1.2. *Chỉ số Abram và đặc điểm của tinh thể phát triển*

a	*b*	*n = a + b*	*Đặc điểm của các tinh thể phát triển*
3	1	4	Spherulit phát triển từ các mầm hình thành ngẫu nhiên theo thời gian.
3	0	3	Spherulit phát triển từ các mầm hình thành tức thời
2	1	3	Tinh thể dạng đĩa hình thành từ các mầm ngẫu nhiên theo thời gian.
2	0	2	Tinh thể dạng đĩa phát triển từ các mầm hình thành tức thời.
1	1	2	Tinh thể dạng que phát triển từ các mầm hình thành ngẫu nhiên theo thời gian.
1	0	1	Tinh thể dạng que phát triển các mầm hình thành tức thời.

a, b – xem giải thích trong bài.

1.4.3. Tính chất cơ học của polyme tinh thể

Sự hiểu biết về tính chất cơ học của polyme tinh thể là rất quan trọng vì chúng có nhiều ứng dụng trong các sản phẩm khác nhau (polyetylen, poly–caproamid v.v...).



Hình 1.43. *Sự phụ thuộc ứng suất – biến dạng của polyme tinh thể.*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Khác với polyme vô định hình trong trạng thái thuỷ tinh và mềm cao, đường phụ thuộc ứng suất – biến dạng của polyme tinh thể không uốn mềm mại mà lại gấp khúc, bao gồm ba đoạn thẳng nối nhau (Hình 1. 43).

Trong giai đoạn đầu (Hình 1.43,I) độ dãn dài không lớn lắm (chừng vài phần trăm) và tỷ lệ thuận với lực tác dụng. Sau đó, trên mẫu đột ngột xuất hiện một "cổ eo" rõ rệt, và độ dãn dài sẽ tăng đến một giá trị rất lớn (vài trăm phần trăm) với lực tác dụng không đổi (Hình 1.43, II). Trong giai đoạn này, cổ eo dài ra do các phần dày hơn của mẫu chuyển thành. Khi toàn bộ mẫu đã chuyển thành "cổ eo", quá trình chuyển sang giai đoạn III và kết thúc bằng sự phá huỷ mẫu. Biến dạng trên các đoạn I và III là thuận nghịch, chúng sẽ mất đi khi tháo tải trọng, trong khi biến dạng trên đoạn II vẫn còn lại. Tuy nhiên, biến dạng này không thực sự là không thuận nghịch. Nếu đốt nóng mẫu với cổ eo lên cao hơn nhiệt độ nóng chảy của polyme đó, cổ eo sẽ biến mất và mẫu gần như khôi phục hoàn toàn kích thước ban đầu.

Việc nghiên cứu cấu trúc cho thấy vật liệu tại cổ eo khác với polyme ban đầu ở chỗ nó có độ trật tự cao: các thành phần của cấu trúc tinh thể tại cổ eo đều được định hướng theo một hướng. Nếu như cắt từ cổ eo một mẫu và kéo nó theo hướng vuông góc với hướng kéo ban đầu thì sẽ tạo ra một cổ eo mới, nhưng các thành phần cấu trúc trong đó sẽ định hướng vuông góc với cổ eo thứ nhất. Sự sắp xếp lại các phân tử cấu trúc xảy ra tại miền tiếp giáp giữa cổ eo và phần dày hơn của mẫu và hiển nhiên là kèm theo sự thay đổi cấu trúc tinh thể. Khi đó, số lượng các vùng trật tự trong cổ eo thường bằng hoặc lớn hơn mức độ kết tinh trong vật liệu ban đầu. Nhưng dù cho mức độ kết tinh tại cổ eo và vùng dày hơn tiếp giáp với nó có như nhau thì cũng khó mà nghĩ được rằng các tinh thể có sẵn trong vật liệu chỉ đơn giản quay ngang và định hướng lại dưới tác dụng của ngoại lực. Nếu tính đến độ nhớt rất cao của polyme và kích thước cồng kềnh của các cấu trúc tinh thể thì sự quay đó không thể xảy ra.

Như vậy, trong khi kéo dãn polyme tinh thể và hình thành cổ eo đã xảy ra một quá trình phức tạp bao gồm việc xây dựng lại tất cả các mức độ riêng rẽ của cấu trúc ngoại vi phân tử và hình thành lại các mạng không gian trong các bó tinh thể của các đại phân tử. Vì vậy, sự thay đổi cấu trúc của polyme tinh thể xảy ra khi kéo dãn có hình thành cổ eo được gọi là quá trình kết tinh lại.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Thực vậy, khi bị kéo dãn, một loạt hoặc thậm chí tất cả các mức độ của cấu trúc ngoại vi phân tử bị phá huỷ và chúng sẽ hình thành lại ngay trong quá trình biến dạng hoặc ngay khi vừa kết thúc biến dạng. Như vậy đã xảy ra quá trình nóng chảy và kết tinh lại theo một hoặc nhiều giai đoạn.

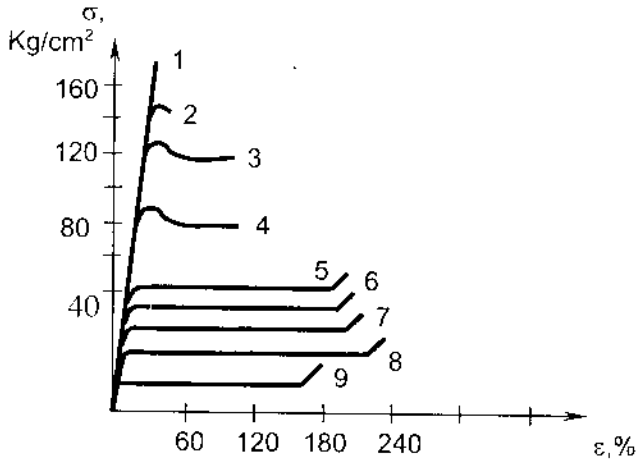
Các cấu trúc ngoại vi phân tử lớn (các tấm spherulit, băng, spherulit thường) khi kéo dãn chỉ đơn giản tách ra thành các cấu trúc nhỏ hơn và định hướng lại trong trường ngoại lực, sau đó lại tiếp tục phát triển với các tốc độ khác nhau tuỳ thuộc vào trạng thái ứng suất của mẫu. Trong khi đó các vùng tinh thể nhỏ hơn (băng, tấm) có thể biến đổi rất khác nhau. Sự khác biệt này liên quan tới vị trí tương đối của chúng so với hướng tác dụng lực. Khi mẫu chịu lực kéo dãn một trục sẽ xuất hiện sự ổn định khác nhau tuỳ thuộc vào góc giữa hướng kéo và hướng sắp xếp đại phân tử trong vùng tinh thể. Nếu góc này gần bằng 0, vùng tinh thể sẽ bền hơn, ngoại lực sẽ chống lại việc tách các đại phân tử ra khỏi nhau, nghĩa là chống lại sự phá huỷ vùng tinh thể do chuyển động nhiệt (tức là sự chảy). Nếu góc gần với 90°, tinh thể sẽ kém bền vững hơn khi không có ngoại lực vì khi đó ngoại lực lại có tác dụng tách các đại phân tử ra khỏi nhau, thúc đẩy sự chảy của tinh thể ở nhiệt độ thấp hơn. Giá trị ứng suất càng lớn thì mức độ tác động của nó đến sự giảm nhiệt độ chảy càng lớn. Vì vậy, việc xây dựng lại cấu trúc tinh thể (sự chảy tinh thể) sẽ bắt đầu khi ứng suất đạt đến một giá trị nhất định nào đó. Cho dù việc xây dựng lại cấu trúc này có xảy ra với bao nhiêu mức độ cấu trúc ngoại vi phân tử thì trong mỗi trường hợp cụ thể đều có một giá trị ứng suất trung bình mà tại đó bắt đầu hình thành "cổ eo", nghĩa là bắt đầu quá trình kết tinh lại. Ứng suất này được gọi là ứng suất kết tinh lại. Đây là đặc trưng quan trọng của tính chất cơ học của các polyme tinh thể. Giá trị ứng suất kết tinh lại phụ thuộc vào nhiệt độ, loại và tỷ lệ các cấu trúc ngoại vi phân tử phát triển trong polyme. Vì vậy, nó có thể rất khác nhau đối với hai mẫu của cùng một polyme nhưng chịu các tác động cơ nhiệt trước đó khác nhau.

Tính thuận nghịch của biến dạng khi hình thành "cổ eo" (quan sát được khi nung mẫu lên gần nhiệt độ nóng chảy của polyme tinh thể) đã chứng tỏ bản chất mềm cao của nó: có giá trị lớn và thuận nghịch. Vì vậy hiện tượng kết tinh lại thường được gọi là sự mềm cao bắt buộc của polyme tinh thể.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Tương tự hiện tượng mềm cao bắt buộc của polyme thuỷ tinh, khi nâng nhiệt độ lên thì ứng suất kết tinh lại giảm xuống. Điều này có thể thấy rõ ở đường cong kéo dãn của polystyren izotactic (Hình 1.44).

Nhận thấy càng gần nhiệt độ chảy thực tế của polystyren izotactic (235 – 240^{0}C) thì tải trọng cần để phá huỷ (làm chảy) các tinh thể sắp xếp không hợp lý càng nhỏ. Sự khác biệt rõ rệt của các đường cong ở nhiệt độ nhỏ hơn 90^{0}C (đường 1 – 4, hình 1.44) so với các đường kia là do các đường này được xây dựng ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ thuỷ tinh của polystyren izotactic (và cả polystyren vô định hình). Do đó trong chúng phát triển cả biến dạng mềm cao bắt buộc của phần thuỷ tinh. Ở nhiệt độ thấp, mẫu bị phá huỷ mà không hình thành "cổ eo" vì khi đó ứng suất kết tinh lại vượt quá độ bền.



Hình 1.44. *Các đường cong kéo dãn của polystyren izotactic ở các nhiệt độ khác nhau. 1–55^{0}C; 2–70^{0}C; 3–80^{0}C; 4–90^{0}C; 5–100^{0}C; 6–150^{0}C; 7–160^{0}C; 8–170^{0}C; 9–180^{0}C.*

Ở nhiệt độ cố định, độ bền trong dãy đồng đẳng polyme tinh thể được xác định bởi khối lượng phân tử (chỉ đến một giới hạn nhất định). Như đã biết ở trên (mục 1.4.1) nhiệt độ nóng chảy của polyme tinh thể (và theo đó là ứng suất kết tinh lại σ_{rec}) không phụ thuộc khối lượng phân tử nhưng độ bền thì có phụ thuộc, vì vậy khi khối lượng phân tử không cao lắm, mẫu sẽ bị phá huỷ trước khi đạt tới giá trị σ_{rec} cần thiết để phát triển "cổ eo". Khi khối lượng phân tử của các đồng đẳng polyme tinh thể tăng dần, cổ eo bắt đầu phát triển, nhưng nếu khối lượng phân tử càng nhỏ thì nó càng nhanh đứt.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

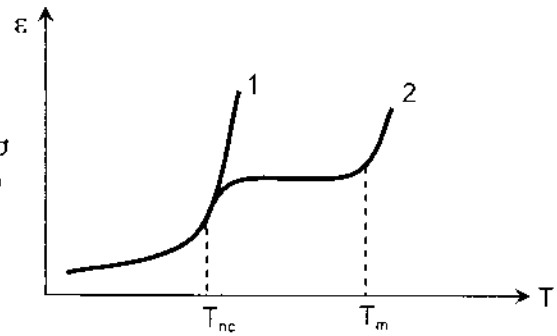
Chỉ khi đạt đến giá trị khối lượng phân tử đủ lớn thì cả ba giai đoạn của quá trình kéo dãn mới phát triển hoàn toàn.

1.4.4. Tính chất cơ nhiệt của polyme tinh thể

Phương pháp cơ nhiệt để nghiên cứu polyme vô định hình cũng được sử dụng để nghiên cứu polyme tinh thể.

Khi polyme kết tinh, khả năng phát triển biến dạng mềm cao của nó bị mất đi. Do đó, đường phụ thuộc của biến dạng vào nhiệt độ đối với polyme tinh thể có dạng khác hẳn so với polyme vô định hình (Hình 1.45, đường 1).

Khi polyme vẫn còn là tinh thể, biến dạng của nó sẽ có đặc trưng của các biến dạng đàn hồi thông thường do thay đổi góc hoá trị, độ dài liên kết trong đại phân tử và biến dạng mềm cao của các vùng vô định hình. Nhưng do sự thay đổi hình thái sắp xếp của các đoạn vô định hình trong polyme tinh thể rất hạn chế nên biến dạng mềm cao trong polyme tinh thể thường không lớn lắm. Khi đạt tới nhiệt độ nóng chảy T_{nc}, polyme tinh thể chảy ra và biến thành vô định hình. Vì luôn luôn có $T_g < T_{nc}$, nên sau khi trở thành vô định hình polyme có thể chuyển sang trạng thái mềm cao hoặc chảy nhớt. Trạng thái vật lý của polyme tinh thể nóng chảy sẽ được xác định bởi khối lượng phân tử của nó, hoặc tỷ lệ giữa nhiệt độ nóng chảy T_{nc} và nhiệt độ chảy nhớt T_m (mà thực tế cũng phụ thuộc khối lượng phân tử polyme).



Hình 1.45. *Đường cong cơ nhiệt của các polyme tinh thể đồng đẳng (M_1<M_2).*

Như đã biết, nhiệt độ nóng chảy của polyme tinh thể không phụ thuộc khối lượng phân tử của nó (với khối lượng phân tử đủ lớn). Đối với polyme vô định hình, khối lượng phân tử sẽ xác định nhiệt độ chảy nhớt của nó: khối lượng phân tử càng lớn, T_m càng cao. Vì vậy các đồng đẳng thấp phân tử của polyme tinh thể khi nóng chảy sẽ chuyển ngay sang trạng thái chảy nhớt (chúng có $T_m < T_{nc}$). Các đồng đẳng cao phân tử hơn khi nóng chảy sẽ

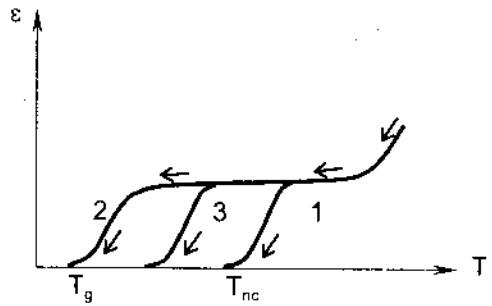
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

chuyển sang trạng thái mềm cao (vì $T_{nc} < T_m$) và chỉ chuyển sang trạng thái chảy nhớt khi được tiếp tục đun nóng (Hình 1.45, đường 2).

Đặc điểm nêu trên có ý nghĩa thực tế quan trọng khi gia công polyme tinh thể. Đôi khi sự tăng khối lượng phân tử của các polyme đó là không có lợi vì trong quá trình gia công nóng chúng có thể chuyển sang trạng thái mềm cao. Việc đun nóng tiếp để chuyển sang trạng thái chảy nhớt có thể sẽ gây ra những biến đổi hoá học đáng kể. Vì vậy các polyme tinh thể không nên có khối lượng phân tử quá cao nếu như khi gia công chúng cần phải chuyển sang trạng thái chảy nhớt.

Khi xây dựng đường cong cơ nhiệt của polyme tinh thể (cũng như trường hợp polyme vô định hình), tốc độ đốt nóng có ý nghĩa đặc biệt. Do tốc độ kết tinh chậm, về nguyên tắc có thể thu được polyme kết tinh ở dạng vô định hình. Đường cong cơ nhiệt được xây dựng bằng cách làm lạnh dần dần thể nóng chảy của polyme kết tinh có khối lượng phân tử khá lớn. Tốc độ làm lạnh được chọn khác nhau (Hình 1.46).

Khi làm lạnh chậm (Hình 1.46, đường 1), polyme nóng chảy chuyển sang trạng thái mềm cao, sau đó khi đạt tới nhiệt độ kết tinh ($T_{kt} = T_{nc}$) nó sẽ kết tinh lại và mất khả năng biến dạng mềm cao. Khi làm lạnh nhanh, sự kết tinh không kịp xảy ra và polyme hoá thuỷ tinh ở nhiệt độ T_g (Hình 1.46, đường 2). Khi tốc độ làm lạnh vừa phải, sự kết tinh xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn khi tốc độ làm lạnh nhỏ (đường 3). Nếu từ các mẫu kết tinh ở đường cong 1 và 3 xây dựng lại đường cong cơ nhiệt bằng cách nung nóng từ từ (tức là theo trình tự ngược lại) thì chúng gần như trùng khít nhau, vì các mẫu trên nóng chảy gần như ở cùng một nhiệt độ. Như vậy, nếu làm lạnh polyme tinh thể nóng chảy với các tốc độ khác nhau sau đó lại làm nóng mẫu đã kết tinh lên ta sẽ thấy hiện tượng trễ nhiệt của polyme tinh thể.



Hình 1.46. *Đường cong cơ nhiệt xây dựng khi làm lạnh polyme kết tinh nóng chảy.*

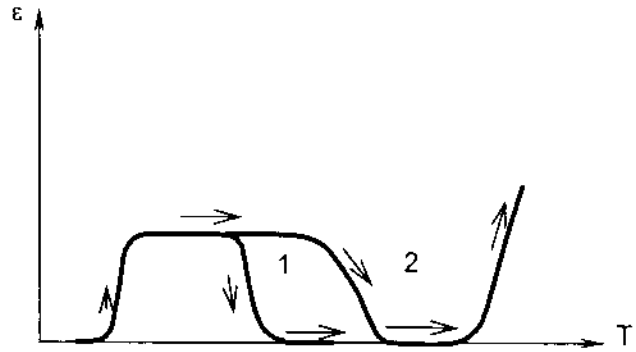
1– Tốc độ làm lạnh nhỏ nhất.

2– Tốc độ làm lạnh lớn nhất.

3– Tốc độ làm lạnh vừa phải.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Giả sử ta có một mẫu polyme đã hoá thuỷ tinh bằng cách làm lạnh nhanh (polyme này có khả năng kết tinh). Tính cách của nó trong quá trình xây dựng đường cong cơ nhiệt bằng cách nung nóng từ từ cũng rất thú vị. Khi đạt đến nhiệt độ hoá thuỷ tinh, độ linh động của các phân tử bắt đầu thể hiện. Chúng thực hiện các chuyển động dao động và tịnh tiến dẫn đến xuất hiện biến dạng mềm cao – polyme chuyển sang trạng thái mềm cao (Hình 1.47).



Hình 1.47. *Đường cong cơ nhiệt xây dựng bằng cách đốt nóng polyme thuỷ tinh có khả năng kết tinh. Tốc độ đốt nóng $v_2 > v_1$.*

Việc thể hiện độ linh động của các đơn vị động học của polyme đồng thời sẽ thúc đẩy chúng dần dần sắp xếp lại theo một trật tự mới và tạo thành mạng tinh thể. Vì vậy khi chuyển sang trạng thái mềm cao, polyme nhanh chóng kết tinh và sau đó lập tức biến dạng mềm cao biến mất (Hình 1.47, đường 1). Cũng polyme đó nhưng nếu tốc độ đốt nóng cao hơn thì sự kết tinh trong trạng thái mềm cao sẽ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn (Hình1.47, đường 2). Như vậy ở đây cũng quan sát thấy hiện tượng trễ nhiệt.

Hiện tượng trễ nhiệt luôn luôn phải được tính đến khi nghiên cứu sự phụ thuộc của tính chất cơ học của polyme tinh thể vào nhiệt độ.

1.5. POLYME ĐỊNH HƯỚNG

Hiện tượng định hướng nói chung có thể xảy ra khi trong vật thể có sự không đối xứng về hình dạng hoặc tính chất của các phần tử trong đó. Khi tác động vào các tính chất này bằng trường ngoài có thể định hướng các phần tử trong không gian. Một ví dụ quen thuộc của sự định hướng là hiện tượng phân cực – sự không đối xứng các tính chất điện của các phân tử lưỡng cực làm chúng định hướng trong điện trường.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Tác dụng định hướng của trường ngoài bị cản trở bởi tác dụng phá định hướng của chuyển động nhiệt. Mức độ định hướng của vật thể được xác định bởi tương quan giữa hai yếu tố trên và độ nhớt của môi trường.

Các đại phân tử mạch dài (kể cả những phân tử rất mềm dẻo cuộn lại thành cuộn) có độ không đối xứng về hình dạng rất lớn. Tuy nhiên chúng dễ định hướng nhờ có độ linh động của các đoạn. Sự định hướng các đoạn được quan sát thấy ngay trong quá trình biến dạng mềm cao. Nhưng trong polyme còn có dạng định hướng khác liên quan đến sự định hướng toàn bộ các mắt xích phân tử hoặc các phân tử nói chung. Sự định hướng này gắn liền với sự chuyển dịch các đại phân tử và thể hiện trong quá trình chảy nhớt. Cả hai dạng định hướng trên được thể hiện ví dụ như trong hiện tượng đàn hồi sau tác dụng.

Sau khi đã đạt được sự định hướng của polyme, cần phải bảo toàn nó, nghĩa là giảm càng nhiều càng tốt ảnh hưởng phá định hướng của chuyển động nhiệt. Điều này có thể đạt được bằng cách tăng độ nhớt (giảm nhiệt độ). Ví dụ, mẫu elastome kéo căng nếu được làm lạnh đến nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g thì sẽ bảo toàn được biến dạng mềm cao do không có độ linh động của các đoạn. Biến dạng mềm cao sẽ được bảo toàn chừng nào mẫu elastome đó còn ở dưới nhiệt độ hoá thuỷ tinh. Tương tự như vậy, sự định hướng của các đoạn phân tử cũng đạt được trong quá trình biến dạng mềm cao bắt buộc. Tuy nhiên, đó là định hướng của polyme trong trạng thái thuỷ tinh, trong trạng thái mềm cao không thể duy trì sự định hướng bền vững vì các đơn vị động học có độ linh động cao.

Trường hợp polyme có đại phân tử rất cứng, sự định hướng rất khó thực hiện vì độ linh động của mạch rất nhỏ, độ nhớt của môi trường lớn. Các cố gắng định hướng lại phân tử có thể làm phá huỷ vật thể. Trong trường hợp này sự định hướng được thực hiện bằng cách hoà tan, định hướng các đại phân tử trong dòng dung dịch, sau đó đuổi dung môi đi. Polyme định hướng như vậy thực tế bền vững vô thời hạn.

Polyme tinh thể cũng có thể định hướng, ví dụ trong quá trình kết tinh lại có hình thành cổ eo. Độ bền vững của polyme tinh thể định hướng được bảo đảm bởi trạng thái pha của nó. Trạng thái này cố định các mắt xích cơ bản tại các nút của mạng tinh thể và loại trừ độ linh động của các đoạn phân tử. Khi phá định hướng polyme tinh thể cần phải tiêu thụ năng lượng để phá

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

huỷ cấu trúc tinh thể ngoại vi phân tử và mạng tinh thể, có nghĩa là phải làm nóng chảy polyme.

Cần lưu ý rằng sự định hướng các đại phân tử polyme vô định hình trong nhiều trường hợp sẽ thúc đẩy sự kết tinh của chúng. Đó là vì các đại phân tử đã được định hướng dễ xếp thành mạng tinh thể hơn. Đối với một số polyme, sự kết tinh khi kéo dãn là phương pháp duy nhất để tạo cấu trúc tinh thể.

Sự định hướng tạo ra polyme bất đẳng hướng và làm thay đổi rõ rệt tính chất của nó. Do tất cả các liên kết hoá học của các hoá trị chủ yếu được sắp xếp phần lớn cùng một hướng nên để phá huỷ mẫu theo hướng đó cần có một lực lớn hơn rất nhiều so với polyme không định hướng hoặc định hướng theo chiều vuông góc. Thông thường polyme định hướng có độ bền hơn polyme không định hướng khoảng 3 – 10 lần hoặc cao hơn. Sự định hướng polyme vô định hình thường làm giảm độ giòn và mở rộng khoảng nhiệt độ mềm cao bắt buộc của chúng.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Chương II

DUNG DỊCH POLYME

Dung dịch polyme trong chất lỏng thấp phân tử có ý nghĩa thực tế rất quan trọng. Một mặt, khá nhiều polyme được sử dụng trong dạng dung dịch (keo, sơn, polyme được hoá dẻo). Mặt khác việc nghiên cứu các tính chất của dung dịch polyme cho phép nhận định các tính chất của hợp chất cao phân tử (khối lượng phân tử, hình dạng đại pphân tử, v.v...). Ví dụ, để khảo sát cấu trúc và tính chất vật lý của các đại phân tử polyme cần phải quan sát các đại phân tử riêng rẽ, khi mà tương tác giữa các phân tử có thể bỏ qua. Khả năng duy nhất để thực hiện điều này là xét các dung dịch loãng.

Một vấn đề thực tế khác là sự ổn định của polyme dưới tác động của chất lỏng thấp phân tử. Để hiểu được polyme tan trong chất lỏng nào và bền vững trong chất lỏng nào cần phải biết các quy luật tương tác giữa polyme và chất lỏng thấp phân tử, nghĩa là biết lý thuyết dung dịch các chất cao phân tử. Trước khi trình bày các điểm cơ bản của lý thuyết này, hãy xét các đặc điểm tính chất của dung dịch polyme.

2.1. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH POLYME

Các đặc điểm cơ bản của tính chất dung dịch polyme, cũng như các tính chất khác xét ở phần trước, là do cấu trúc mạch dài của phân tử polyme gây nên.

Đặc điểm quan trọng nhất là khái niệm hoàn toàn khác với dung dịch thấp phân tử về mức độ loãng và đậm đặc.

Trong dung dịch polyme loãng, các phân tử riêng rẽ được hình dung như một bó rối, xốp, thấm đầy dung môi. Trong chuyển động Brao, nó xoay tròn như một thể thống nhất xung quanh trọng tâm. Vì vậy, có thể coi phân

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

tử chiếm một vùng rộng lớn trong chất lỏng. Nếu độ dài phân tử tương ứng với mức độ polyme hoá trung bình $10^3 - 10^4$ thì trong một cuộn như vậy bản thân mạch polyme chỉ chiếm không quá 1% thể tích và 99% thể tích còn lại là dung môi. Điều đó có nghĩa là trong dung dịch polyme 1% các đại phân tử đều tiếp xúc với nhau. Như vậy với các polyme có khối lượng phân tử như trên, chỉ những dung dịch có nồng độ 10^{-2}% trở xuống mới được coi là loãng.

Đặc điểm thứ hai là độ nhớt rất cao của dung dịch dù là rất loãng. Đặc điểm này liên quan tới cấu trúc mạch dài của phân tử polyme.

Thứ ba, trong dung dịch polyme tồn tại những hạt kích thước lớn làm hệ thống này về hình thức giống như một hệ keo, ví dụ huyền phù. Những nét chung của dung dịch polyme và hệ keo là:

a) Sự tồn tại những hạt có kích thước lớn, thể hiện ở sự không thẩm thấu qua các màng bán thấm. Điều này cũng được chứng minh bằng các phương pháp khác (như phương pháp tán xạ ánh sáng).

b) Khả năng tạo ra tập hợp các hạt – sự kết tụ của hệ keo và sự tập hợp các đại phân tử trong dung dịch (dù rất loãng) do cấu trúc mạch dài của chúng.

c) Đối với dung dịch polyme không áp dụng được các định luật Raul và Van Hop.

Trong những năm 20 – 30 của thế kỷ XX, một trong những phương pháp xác định khối lượng phân tử polyme là xác định sự thay đổi nhiệt độ đóng băng hoặc nhiệt độ sôi các dung dịch loãng (~1%) của chúng. Nhưng các dung dịch này thực tế không phải dung dịch loãng (xem đặc điểm thứ nhất), chúng khác rất xa các dung dịch lý tưởng. Vì vậy, các hiệu ứng như tăng nhiệt độ sôi hoặc giảm nhiệt độ đóng băng bị phóng đại lên nhiều.

Tuy nhiên, dung dịch polyme trong chất lỏng thấp phân tử là một dung dịch thật. Những dấu hiệu của dung dịch thật là:

a) Sự tương hợp giữa các cấu tử tạo thành dung dịch.

b) Quá trình hình thành dung dịch là quá trình tự phát triển.

c) Nồng độ dung dịch luôn luôn cố định.

d) Dung dịch là đồng thể (chỉ có một pha).

e) Sự ổn định về nhiệt động.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Khác với dung dịch polyme, các hệ keo không đồng thể, không ổn định về nhiệt động (dễ bị phá huỷ, dễ kết tụ, v.v...), tính chất của hệ keo phụ thuộc vào phương pháp điều chế.

Dung dịch polyme có đầy đủ các dấu hiệu của dung dịch thật nói trên. Ngoài ra, tính chất dung dịch không phụ thuộc vào phương pháp điều chế. Nó cũng tuân theo các định luật nhiệt động học, ví dụ định luật pha của Gibbs. Tất cả chứng tỏ rằng dung dịch polyme là dung dịch thật. Bên cạnh đó có những phương pháp trực tiếp chứng minh tính thật của dung dịch polyme. Ví dụ, bằng phương pháp tán xạ ánh sáng có thể chứng minh sự tồn tại các đại phân tử riêng rẽ trong dung dịch polyme.

Mặc dù vậy cần luôn luôn lưu ý đến các tính chất của dung dịch polyme. Ví dụ khả năng tạo ra tập hợp các đại phân tử trong dung dịch. Về hình thức đây là dấu hiệu của hệ keo. Ngoài ra, cũng như các chất thấp phân tử, polyme không thể tan trong mọi chất lỏng. Chẳng hạn cao su tự nhiên dễ dàng tan trong benzen, nhưng không tan trong nước; gelatin tan trong nước nhưng không tan trong rượu etylic. Rõ ràng, trong một số trường hợp, giữa polyme và chất lỏng thấp phân tử có sự tương hợp – chúng tạo thành dung dịch thật. Trong những trường hợp không có sự tương hợp chúng tạo ra hệ keo. Ví dụ như dung dịch cao su tự nhiên trong benzen (trường hợp thứ nhất) và latex cao su tự nhiên trong nước (trường hợp thứ hai).

Đặc điểm thứ tư có liên quan đến quá trình hình thành dung dịch, tức là động học hoà tan polyme. Nét đặc trưng của quá trình hoà tan polyme là tồn tại giai đoạn trương trước khi tan. Trong giai đoạn này polyme hút chất lỏng thấp phân tử và tăng lên cả về thể tích và trọng lượng. Có thể phân biệt trương hạn chế và trương không hạn chế.

Trương không hạn chế là giai đoạn đầu của quá trình tự hoà tan. Khi đó các mạch đại phân tử dần dần tách khỏi nhau do các phân tử dung môi chen vào giữa chúng. Các phân tử polyme ít linh động hơn, việc chúng chen vào các phân tử dung môi đòi hỏi thời gian dài. Vì vậy quá trình trương là quá trình trộn từ một phía (từ dung môi vào polyme) do kích thước quá lớn của phân tử polyme. Polyme trương là dung dịch chất lỏng thấp phân tử trong polyme. Dung dịch này tiếp giáp với lớp chất lỏng thấp phân tử. Sau một khoảng thời gian nào đó, khi các mạch đại phân tử đã cách nhau đủ xa, chúng bắt đầu khuếch tán một cách chậm chạp vào dung môi. Lúc đó sẽ

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

hình thành một lớp dung dịch loãng hơn tiếp giáp với lớp dung dịch đặc. Dần dần nồng độ của hai lớp sẽ san bằng và tạo thành hệ thống một pha đồng nhất – dung dịch polyme.

Trương hạn chế là quá trình chỉ giới hạn trong giai đoạn các phân tử dung môi xâm nhập vào polyme; sự tự tan của polyme không xảy ra. Lúc này sẽ hình thành hai pha – pha thứ nhất là dung dịch chất lỏng trong polyme, pha thứ hai hoặc là chất lỏng nguyên chất, hoặc là dung dịch rất loãng của polyme trong đó. Hai pha này có bề mặt phân cách rõ ràng và cân bằng với nhau.

Sự trương hạn chế đặc trưng cho các polyme mạng lưới và một số polyme mạch thẳng, chẳng hạn gelatin. Gelatin không có cấu trúc không gian (mạng lưới) nhưng do có các liên kết hydro bền vững nên ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng nó chỉ trương hạn chế trong nước; các liên kết hydro cản trở các đại phân tử tách khỏi nhau. Khi nhiệt độ lên tới 30 – 40^{0}C, gelatin tạo thành dung dịch đồng nhất trong nước.

2.1.1. Các yếu tố quyết định sự trương và hoà tan polyme

a) Bản chất của polyme và dung môi

Cấu tạo hoá học của phân tử polyme và dung môi, trước hết là độ phân cực của chúng, là yếu tố chủ yếu gây nên sự trương và hoà tan của polyme vô định hình mạch thẳng. Nếu các mắt xích của đại phân tử và các phân tử dung môi có độ phân cực gần nhau thì năng lượng tương tác giữa các phân tử cùng loại và khác loại sẽ gần bằng nhau và sự trương sẽ xảy ra. Nếu độ phân cực của các mắt xích đại phân tử và các phân tử dung môi quá xa nhau thì sự trương và hoà tan sẽ không xảy ra.

Các polyme không phân cực (polyizopren, polybutadien) trộn hợp không hạn chế với các hydrocacbon no và hoàn toàn không tác dụng với các chất lỏng phân cực (nước, rượu). Các polyme phân cực (polyvinylalcol, xenlulo) không tác dụng với các hydrocacbon nhưng trương rất mạnh trong nước. Polyme có độ phân cực trung bình tan trong các chất lỏng phân cực trung bình, ví dụ polystyren không trương và không tan trong các hydrocacbon no hoặc nước, nhưng tan tốt trong các hydrocacbon thơm.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

b) Độ mềm dẻo của mạch polyme

Các polyme mạch mềm dẻo thường trương và tan tốt. Độ mềm dẻo cao làm các mạch phân tử dễ tách khỏi nhau khi trương vì chúng có thể chuyển dịch từng phần và sự chuyển dịch này lại được các chuyển động nhiệt thúc đẩy làm cho dễ dàng hơn. Mạch mềm dẻo khi đã tách khỏi các mạch lân cận dễ dàng khuếch tán vào dung dịch hơn. Các mạch cứng rất khó dịch chuyển từng phần, do đó để tách chúng khỏi nhau đòi hỏi một năng lượng khá lớn thường là vượt quá năng lượng tương tác giữa chúng với dung môi. Vì vậy các polyme vô định hình mạch thẳng có mạch cứng bởi các nhóm thế phân cực thường dễ trương trong các chất lỏng phân cực nhưng không tan ở nhiệt độ thường. Để hoà tan các polyme với mạch rất cứng cần có những dung môi tác dụng rất mạnh với các mạch này. Ví dụ xenlulo hoà tan trong các bazơ amon bậc bốn, còn polyacrylonitril trong dimetylfomamid.

c) Khối lượng phân tử polyme

Độ dài của mạch càng lớn thì năng lượng tương tác giữa các mạch càng lớn, càng khó tách chúng ra khỏi nhau khi hoà tan. Vì vậy khi khối lượng phân tử tăng lên trong dãy đồng đẳng polyme, khả năng hoà tan trong cùng một dung môi giảm xuống. Người ta lợi dụng khả năng hoà tan khác nhau của các polyme trong dãy đồng đẳng để tách chúng thành từng phần có khối lượng phân tử khác nhau.

d) Nhiệt độ

Đối với đa số polyme, khả năng hoà tan tăng lên khi nhiệt độ tăng, những polyme mạch thẳng trương hạn chế có thể tan không hạn chế khi nhiệt độ tăng. Tuy nhiên cũng có những trường hợp ngược lại, khi nhiệt độ tăng thì độ hoà tan giảm.

e) Trạng thái pha của polyme

Polyme tinh thể tan kém hơn polyme vô định hình rất nhiều vì để tách các đại phân tử trong tinh thể cần tiêu tốn năng lượng vượt quá năng lượng tương tác giữa các phân tử và năng lượng mạng tinh thể. Vì vậy ở nhiệt độ thường các polyme tinh thể thường không tan ngay cả trong các chất lỏng có độ phân cực gần với chúng. Ví dụ, ở 20°C polyetylen trương rất hạn chế trong n–hecxan và chỉ tan khi đun nóng; polytetrafloretylen (teflon) không hoà tan trong tất cả các dung môi ở bất kỳ nhiệt độ nào.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Liên kết hoá học giữa các phân tử mạch thẳng cản trở việc tách chúng khỏi nhau khi hoà tan, vì vậy polyme có cấu trúc mạng lưới chỉ có thể trương (nếu không phá vỡ các liên kết hoá học). Muốn polyme hoàn toàn không tan chỉ cần tạo 1 liên kết hoá học cho mỗi cặp 2 mạch phân tử. Một khối lượng không đáng kể tác nhân khâu mạch là hoàn toàn đủ để làm mất khả năng hoà tan của polyme. Ví dụ, khi lưu hoá cao su với khối lượng phân tử 100.000, chỉ cần 0,16g lưu huỳnh cho 1kg cao su là đủ để sản phẩm lưu hoá không tan. Tuy nhiên, polyme mạng lưới dễ trương và đại lượng trương thường được sử dụng để đánh giá mức độ khâu mạch (mức độ tạo cấu trúc) của polyme.

2.1.2. Tập hợp trong dung dịch polyme

Ái lực giữa polyme và dung môi xác định, ở một mức độ rất lớn, tính cách và hình dạng đại phân tử trong dung dịch. Nếu năng lượng tương tác giữa mạch polyme và các phân tử dung môi nhỏ hơn năng lượng tương tác giữa các mạch polyme với nhau thì trong dung dịch sẽ có hiện tượng tạo tập hợp, nghĩa là hình thành các nhóm phân tử. Kích thước và độ bền vững của tập hợp phụ thuộc vào bản chất của polyme và dung môi, cũng như vào nồng độ và nhiệt độ. Nồng độ càng cao và nhiệt độ càng thấp thì càng nhiều phân tử tập trung vào tập hợp và tập hợp càng bền. Như vậy, tập hợp là một loại cấu trúc ngoại vi phân tử tồn tại nhất thời, có thể bị phá vỡ bởi chuyển động nhiệt. Tuy nhiên, do thời gian hồi phục của các mạch rất lớn, các tập hợp có thể tồn tại trong dung dịch polyme khá lâu và có thể quan sát chúng bằng những phương pháp thích hợp.

Khi thêm vào dung dịch polyme đồng nhất một lượng chất lỏng không tác dụng với polyme (chất kết tủa), tức là khả năng hoà tan của môi trường giảm xuống, kích thước các tập hợp sẽ tăng lên và đến một lúc nào đó chúng có thể tách ra thành một pha riêng. Đó là quá trình tách polyme khỏi dung dịch.

Do có khả năng tạo tập hợp, vấn đề hình dạng các đại phân tử trong dung môi rất quan trọng. Các dữ kiện thực nghiệm (phương pháp tán xạ ánh sáng, khúc xạ hai lần v.v...) cho thấy trong các dung dịch rất loãng, với độ mềm dẻo thích hợp và không va chạm tiếp xúc nhau, các phân tử polyme

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

cuộn lại thành globul. Hình dạng và kích thước các globul thay đổi trong phạm vi rất rộng tuỳ thuộc vào tính chất tương tác giữa polyme và dung môi.

Nếu phân tử dung môi có ái lực rất lớn với phân tử polyme và năng lượng tương tác giữa chúng cao (giá trị nhiệt hoà tan lớn), thì dung môi được gọi là dung môi "tốt". Trong dung môi "tốt" các globul sẽ xốp hơn, duỗi thẳng và kéo dài hơn, nồng độ dung dịch bão hoà sẽ cao hơn.

Ngược lại, nếu ái lực giữa polyme và dung môi không lớn lắm, năng lượng hoà tan không cao, polyme và dung môi sẽ tương tác với nhau yếu. Trong globul, tương tác giữa các đoạn bên trong đại phân tử sẽ chiếm ưu thế và hậu quả là globul sẽ có hình dạng chặt chẽ hơn. Những dung môi như vậy gọi là dung môi "xấu". Nồng độ bão hoà trong các dung môi "xấu" thường không cao. Tuy nhiên trong dung môi "xấu" tương tác giữa các phân tử rất yếu do đó dung dịch của chúng gần với dung dịch lý tưởng hơn.

2.2. NHIỆT ĐỘNG HỌC DUNG DỊCH POLYME

Một dung dịch được coi là thật khi nó tuân theo các định luật nhiệt động học của dung dịch. Dung dịch polyme, cũng như dung dịch thấp phân tử hoặc bất kỳ một hệ thống nào khác, được đặc trưng bởi các thông số nhiệt động học: thể tích V, nội năng U, entropi S, entanpi H, thế đẳng nhiệt – đẳng áp G, v.v... Đối với quá trình hoà tan, người ta quy ước xác định hiệu số giữa các hàm nhiệt động của dung dịch và của các cấu tử trước khi hoà tan. Ví dụ năng lượng hoà tan tự do $\Delta G = G_{dd} - \sum G_{ct}$, trong đó $G_{dd}, \sum G_{ct}$ – thế đẳng nhiệt đẳng áp của dung dịch và tổng các cấu tử ban đầu.

Một trong những đại lượng đặc trưng cho tính cách của mỗi cấu tử trong dung dịch là thế hoá học của cấu tử đó, ký hiệu là μ. Thế hoá học bằng sự tăng nội năng của dung dịch khi thêm vào dung dịch một lượng vô cùng bé cấu tử i (tính bằng mol) chia cho lượng bổ sung này trong điều kiện cố định thể tích, entropi và số lượng các cấu tử khác.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right) V, S, n_j, \qquad (2.1)$$

trong đó: n_i, n_j – Số mol cấu tử i và các cấu tử còn lại.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Khi cố định các thông số khác của hệ thống, thế hoá bằng đạo hàm của các hàm nhiệt động tương ứng theo n_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,nj} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,nj} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,nj} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,nj} \quad (2.2)$$

Như vậy khi các thông số cố định khác nhau thì thế hoá học được xác định bởi các hàm nhiệt động khác nhau. Tuy nhiên, có thể tính sự tăng của tất cả các thế nhiệt động với áp suất và nhiệt độ cố định. Khi đó việc thêm vào dung dịch một lượng vô cùng bé cấu tử i sẽ gây ra sự thay đổi entropi, entanpi và thế đẳng nhiệt – đẳng áp. Sự tăng vô cùng bé của các hàm nhiệt động này tính cho 1 mol lượng cấu tử bổ sung i (nghĩa là chia cho dn_i) được gọi là thông số riêng phần mol:

$$\overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,nj}$$ – Entanpi riêng phần mol

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,nj}$$ – Entropi riêng phần mol

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,nj}$$ – Thế đẳng nhiệt – đẳng áp riêng phần mol.

Ở đây, thế tích dung dịch thay đổi một lượng lượng dV và đại lượng $\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,nj}$ gọi là thể tích riêng phần mol của cấu tử i trong dung dịch.

So sánh với định nghĩa thế hoá học ở trên (công thức 2.2) ta thấy chỉ có thế đẳng nhiệt đẳng áp riêng phần mol là trùng với thế hoá học.

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,nj} \quad (2.3)$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đối với các đại lượng riêng phần mol đều có thể áp dụng các công thức nhiệt động, ví dụ:

$$\mu_i = \overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i$$

$$\Delta\mu_i = \Delta\overline{G}_i = \Delta\overline{H}_i - T\Delta\overline{S}_i . \qquad (2.4)$$

Ở đây ta chỉ xét hệ thống 2 cấu tử gồm dung môi (chỉ số 1) và polyme (chỉ số 2). Đối với 1 mol dung dịch 2 cấu tử có thể viết:

$$V = \overline{V}_1 N_1 + \overline{V}_2 N_2;$$

$$H = \overline{H}_1 N_1 + \overline{H}_2 N_2;$$

$$S = \overline{S}_1 N_1 + \overline{S}_2 N_2;$$

$$G = \overline{G}_1 N_1 + \overline{G}_2 N_2;$$

trong đó: $N_1 = \dfrac{n_1}{n_1 + n_2}$; $N_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2}$ – Phần mol của dung môi và polyme trong dung dịch.

2.2.1. Áp suất hơi trên dung dịch polyme. Áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme

Dung dịch lý tưởng là dung dịch mà khi hình thành nó hiệu ứng nhiệt $\Delta H = 0$ và kèm theo sự thay đổi entropi lý tưởng:

$$\Delta\overline{S}_i = \Delta S_{id.} = -R \ln N_i , \qquad (2.5)$$

có nghĩa là entropi thay đổi cùng một định luật như khi trộn các chất khí lý tưởng. Vì vậy với dung dịch lý tưởng từ (2.4) và (2.5) có thể rút ra:

$$\Delta\mu_i = -T\Delta\overline{S}i = RT \ln N_i , \qquad (2.6)$$

tức là sự thay đổi thế hoá học của cấu tử i trong dung dịch được xác định chỉ bởi phần mol của cấu tử đó.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Nếu hơi của cấu tử i trên dung dịch tuân theo định luật của chất khí lý tưởng (điều này rút ra từ 2.5) thì thế hoá học của cấu tử này trong dung dịch bằng:

$$\mu_i^{dd} = \mu_i^{o} + RT \ln p_i \,, \tag{2.7}$$

p_i – Áp suất riêng phần của hơi cấu tử i trên dung dịch.

Trong khi đó thế hoá học của cấu tử i nguyên chất trong cùng một điều kiện sẽ là:

$$\mu_i^{cl} = \mu_i^{o} + RT \ln p_i^{o} \,, \tag{2.8}$$

p_i^{o} – Áp suất hơi trên cấu tử i nguyên chất.

Như vậy sự thay đổi thế hoá học khi chuyển từ cấu tử i nguyên chất sang cấu tử i trong dung dịch sẽ là:

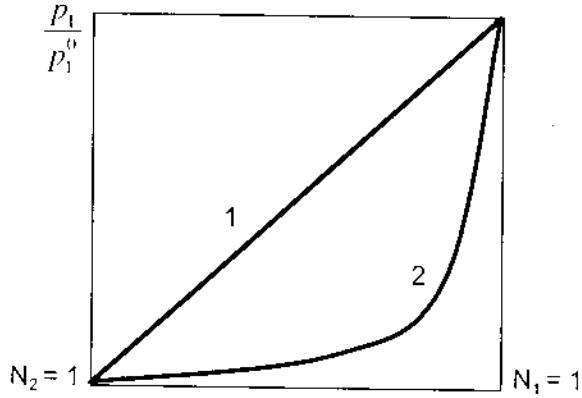
$$\mu_i^{dd} - \mu_i^{cl} = \Delta\mu_i = RT \ln\left(\frac{p_i}{p_i^{o}}\right). \tag{2.9}$$

Từ (2.6) và (2.9) ta có $N_i = p_i/p^{o}_i$. Đây chính là công thức thực nghiệm của Raul và được gọi là định luật Raul. Định luật này đúng cho các dung dịch lý tưởng, nghĩa là dung dịch hình thành bởi sự trộn lẫn các chất tương tự nhau về kích thước phân tử và cấu trúc hoá học.

Trên thực tế đa số các dung dịch là không lý tưởng. Nói chung khi nồng độ chất hoà tan tăng lên thì áp suất riêng phần giảm xuống tương tự dung dịch lý tưởng. Nhưng sự giảm áp suất đó có sự lệch khỏi trường hợp lý tưởng: lệch dương ($p_i/p^{o}_i > N_i$) và lệch âm ($p_i/p^{o}_i < N_i$). Trường hợp lệch âm chứng tỏ số lượng phân tử chất hoà tan trong pha hơi giảm xuống, nghĩa là các cấu tử trong dung dịch tương tác tốt với nhau. Ngược lại, lệch dương là hậu quả của sự tương tác kém giữa các cấu tử trong dung dịch, do đó các phân tử chuyển sang pha hơi nhiều hơn và áp suất p_i tăng lên.

Đối với dung dịch polyme, áp suất riêng phần của hơi trên dung dịch chính là áp suất của hơi dung môi (vì polyme không tồn tại ở trạng thái khí). Áp suất này luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi trên dung môi nguyên chất. Dung dịch polyme đặc trưng bởi sự lệch âm rất lớn so với trường hợp lý tưởng (Hình 2.1).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



***Hình 2.1**. Sự phụ thuộc của áp suất hơi trên dung dịch polyme (2) vào phần mol các cấu tử. (1– dung dịch lý tưởng).*

Đối với các dung dịch ổn định về nhiệt động ta có $p_i < p_i^o$ nên từ (2.9) rút ra $\Delta\mu_i < 0$. Điều này có nghĩa là thế hoá của mỗi cấu tử trong dung dịch nhỏ hơn so với khi chúng là nguyên chất $\mu_i < \mu_i^o$. Bất đẳng thức này cũng liên quan đến áp suất thẩm thấu, là đại lượng đánh giá định lượng xu hướng của các phân tử dung môi tự thâm nhập vào dung dịch qua màng bán thấm. Về bản chất, áp suất thẩm thấu khác hẳn áp suất chất khí, nó không phải là kết quả của sự va đập của các phân tử vào thành bình hoặc vào màng bán thấm. Áp suất thẩm thấu là ái lực nhiệt động giữa các cấu tử tính cho một đơn vị thể tích dung môi:

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_i}{\overline{V}_i} \tag{2.10}$$

với điều kiện dung dịch không chịu nén, tức là $\Delta\overline{V}_1 = \overline{V}_1 - \overline{V}_1^o = 0$ hay $\overline{V}_1 = \overline{V}_1^o$. Thay (2.6) vào (2.10) ta có:

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\overline{V}_1} = \frac{RT}{\overline{V}_1^o} \cdot \ln N_1 . \tag{2.11}$$

Vì $N_1 = 1 - N_2$ nên:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}_1^0} \cdot \ln(1 - N_2) = -\frac{RT}{\overline{V}_1^0}\left(-N_2 - \frac{N_2^2}{2} - \frac{N_2^3}{3} - \ldots\right) \qquad (2.12)$$

Trong dung dịch rất loãng có thể bỏ qua các thành phần N^2, N^3... và có:

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}_1^0} \cdot N_2, \qquad (2.13)$$

do $\quad n_1 \gg n_2$ và $N_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \dfrac{n_2}{n_1}$

nên:

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}_1^0 . n_1} \cdot n_2 = \frac{RT}{V} . n_2 = c_2 . RT \qquad (2.14)$$

trong đó: $V = n_1 . \overline{V}_1^0$ – Thể tích dung môi

$c_2 = n_2/V$ – Nồng độ chất hoà tan, mol/lít.

Phương trình (2.14) được Vant Hoff tìm ra bằng thực nghiệm nên được gọi là định luật Vant Hoff.

Nếu thay $n_2 = \dfrac{g_2}{M_2}$ ta có:

$$\pi = \frac{g_2}{M_2 . V} \cdot RT = \frac{RT}{M_2} \cdot c_2', \qquad (2.15)$$

c_2' – Nồng độ chất hoà tan tính bằng g/ml.

Đối với dung dịch polyme loãng định luật Vant Hoff không áp dụng được. Sự phụ thuộc của áp suất thẩm thấu vào nồng độ đối với dung dịch polyme được biểu diễn bởi phương trình phức tạp hơn:

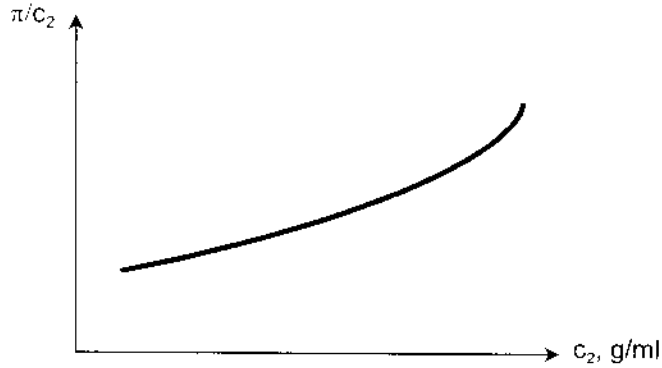
$$\frac{\pi}{c_2} = RT\left(A_1 + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \ldots\right), \qquad (2.16)$$

trong đó: c_2 – Nồng độ polyme tính bằng g/ml.

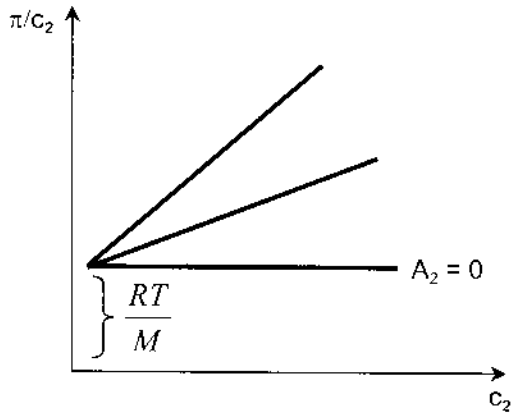
A_1, A_2, A_3.... – Các hệ số hồi quy

Các hệ số hồi quy có thể tính theo hàm thực nghiệm $\dfrac{\pi}{c_2} = f(c_2)$. Trong trường hợp tổng quát hàm thực nghiệm này được biểu diễn bằng đường cong có độ lồi quay về phía trục hoành (Hình 2.2).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 2.2. *Sự phụ thuộc của π/c_2 vào nồng độ dung dịch polyme.*



Hình 2.3. *Sự phụ thuộc của π/c_2 vào nồng độ dung dịch polyme với các dung môi khác nhau (trường hợp $A_3 = 0$).*

Từ (2.15) và (2.16) ta có $A_1 = 1/M$, vì vậy (2.16) có thể viết dưới dạng:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2c_2 + A_3c_2^2 + \ldots\right). \qquad (2.17)$$

Đối với một số hệ polyme – dung môi đường phụ thuộc $\pi/c_2 = f(c_2)$ là đường thẳng, nghĩa là $A_3 = 0$ và phương trình (2.17) có dạng đơn giản hơn:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2c_2\right). \qquad (2.18)$$

Nếu xác định sự phụ thuộc này của các dung dịch cùng một polyme trong các dung môi khác nhau ta sẽ được một loạt các đường thẳng hội tụ tại

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

một điểm trên trục tung (Hình 2.3). Đoạn thẳng trên trục tung bị cắt bởi các đường (2.18) bằng RT/M và giá trị của nó không phụ thuộc bản chất dung môi. Giá trị của hệ số hồi quy A_2 đặc trưng cho góc nghiêng của các đường thẳng. Hiển nhiên là với dung dịch lý tưởng $A_2 = 0$ và đồ thị $\pi/c_2 = f(c_2)$ của nó là đường thẳng song song với trục hoành (Hình 2.3).

Những điều nêu trên cho phép đánh giá "chất lượng" dung môi theo quan điểm ái lực nhiệt động giữa các cấu tử trong dung dịch. Theo giá trị đại lượng ái lực này người ta chia dung môi ra loại "tốt" và "xấu". Dung môi "tốt" được đặc trưng bởi giá trị $\Delta\mu$ lớn thể hiện qua sự giảm mạnh áp suất hơi, giá trị áp suất thẩm thấu và A_2 lớn. Dung môi "xấu" là những dung môi khi tương tác với polyme cho giá trị $\Delta\mu$ thấp, áp suất hơi trên dung dịch giảm ít, áp suất thẩm thấu thấp và hệ số A_2 có giá trị âm. Còn dung môi lý tưởng là dung môi có $A_2 = 0$.

Thuật ngữ "tốt", "xấu", "lý tưởng" chỉ áp dụng với những dung môi mà polyme tan trong đó, do đó không thể đặc trưng cho khả năng tan của polyme trong một chất lỏng bất kỳ. Tiêu chuẩn nhiệt động cho sự hoà tan của polyme là hiệu số thế hoá học (thế đẳng nhiệt – đẳng áp). Bất kỳ quá trình tự phát triển nào – phản ứng hoá học hay hoà tan – đều xảy ra với sự giảm thế hoá học $(\Delta\mu_i = \Delta G < 0)$. Giá trị tuyệt đối của ΔG càng lớn thì quá trình xảy ra càng hoàn toàn, ái lực giữa các cấu tử càng lớn. Sự thay đổi ΔG được xác định bởi sự thay đổi entropi và entanpi riêng phần, tức là bởi sự thay đổi năng lượng tương tác giữa các phân tử và sự sắp xếp của chúng.

Sự hoà tan tự phát xảy ra khi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Điều kiện này được tuân thủ trong 3 trường hợp (Bảng 2.1).

Bảng 2.1. *Đặc trưng của sự thay đổi các thông số nhiệt động khi trộn hợp một số polyme và dung môi.*

ΔH	ΔS	ΔG	Đặc trưng trộn hợp	Ví dụ
<0	≥0	<0	Toả nhiệt	Nitroxelulo – xyclohecxanol
<0	<0	<0	Toả nhiệt	Albumin – nước
=0	>0	<0	Đẳng nhiệt	Polyizobutylen – izooctan
>0	>0	<0	Thu nhiệt	Cao su tự nhiên – benzen

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

1. $\Delta H < 0$: nhiệt toả ra, quá trình hoà tan toả nhiệt; $\Delta S > 0$ entropi hoà tan tăng lên.

2. $\Delta H < 0$ và $\Delta S < 0$ – entropi giảm xuống, nhưng $|\Delta H| > |T\Delta S|$.

3. $\Delta H > 0$ – quá trình hoà tan thu nhiệt; $\Delta S > 0$ – entropi tăng lên và $|\Delta H| < |T\Delta S|$.

Cũng có khả năng quá trình hoà tan đẳng nhiệt, $\Delta H = 0$ và sự thay đổi G hoàn toàn được xác định bởi số hạng thứ hai ($-T\Delta S_i$), nhưng phải có $\Delta S_i \neq -RlnN_i$ (nếu không thì đó là dung dịch lý tưởng).

Sự thay đổi entanpi trong quá trình hoà tan polyme có liên quan đến sự thay đổi đặc tính tương tác giữa các phân tử khi chuyển từ polyme và dung môi riêng rẽ sang hỗn hợp đồng nhất của chúng (dung dịch). Ví dụ, sự hoà tan polyme phân cực trong dung môi phân cực có kèm theo sự toả nhiệt ($\Delta H < 0$). Trên bảng 2.2 là ví dụ về nhiệt hoà tan polyme.

Bảng 2.2. *Nhiệt tích phân* hoà tan và trương một số polyme ở 25^{0}C.*

Polyme	***Khối lượng phân tử***	***Dung môi***	***ΔH, cal/g***
Polyizobutylen	30.000	n–Pentan n–Octan n–Tetradecan	– 0,86 – 0,29 0
Cao su tự nhiên	–	Benzen Clorofoc	1,36 – 3,0
Polyvinylaxetat	93.000	Etylaxetat Axeton	0 – 0,11
Polyvinyl alcol	17.000	Etanol Nước	2,3 – 2,03
Polystyren	142.000	Etylbenzen Benzen Metyletylxeton Axeton	– 3,8 – 4,0 – 3,96 – 2,35
Polymetylmetacrylat	3.000.000	Metylizobutyrat Dicloetan	0 – 12

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

** Nhiệt hoà tan tích phân là nhiệt toả ra hoặc hấp thụ khi hoà tan một lượng đã cho cấu tử thứ nhất vào một lượng xác định cấu tử thứ hai.*

Nhiệt hoà tan (hoặc pha loãng) vi phân là nhiệt toả ra hoặc hấp thụ khi bổ sung một lượng vô cùng bé cấu tử i vào dung dịch có nồng độ xác định, chia cho 1 mol cấu tử đó. Đây chính là sự thay đổi entanpi riêng phần $\Delta\overline{H}_i$.

Sự toả nhiệt khi hoà tan được xác định chủ yếu bởi liên kết chặt chẽ giữa các phân tử dung môi và polyme bằng các lực tương tác phân tử có tạo thành các lớp vỏ solvat. Những lực này rất lớn ở các polyme và dung môi phân cực, và lại càng lớn nếu phân tử polyme và dung môi chứa các nhóm chức có khả năng tạo liên kết hydro (*COOH, OH,* NH_2 v.v...). Khi hoà tan các polyme không phân cực, hiệu ứng nhiệt thường nhỏ, thậm chí bằng 0 (Bảng 2.2.). Như ta thấy trong bảng 2.2., một số ví dụ của hệ thống đẳng nhiệt là polyme – monome hydro hoá (polymetylmetacrylat – metylizobutyrat, polyvinylaxetat – etylaxetat) vì trong trường hợp này, năng lượng tương tác giữa các đại phân tử (E_{22}) và giữa các phân tử dung môi (E_{11}) đúng bằng năng lượng tương tác giữa phân tử dung môi và mắt xích cấu trúc của phân tử polyme (E_{12}). Như vậy $\Delta H = E_{11} + E_{22} - 2E_{12} = 0$.

Tuy nhiên, không phải tất cả các quá trình hoà tan polyme trong monome hydro hoá của chính nó đều là đẳng nhiệt. Ví dụ, sự hoà tan của polystyren trong etylbenzen là toả nhiệt (Bảng 2.2). Hiệu ứng nhiệt hoà tan trong trường hợp này liên quan đến độ kết bó xốp của đại phân tử polystyren. Độ xốp này ở trạng thái ngưng tụ lớn hơn nhiều so với trong dung dịch. Ngoài ra, hiệu ứng nhiệt cũng tăng khi khối lượng phân tử tăng.

Sự tan tự phát triển với hiệu ứng nhiệt bằng 0, thậm chí nhỏ hơn 0, có liên quan với sự tăng entropi của hệ thống, tăng xác suất của hệ thống khi trộn hợp các cấu tử và sự khuếch tán vào nhau của các cấu tử đó. Phép phân tích thống kê cho công thức:

$$\Delta S_{mix.} = -R(n_1.lnN_1 + n_2.lnN_2). \qquad (2.19)$$

Công thức này áp dụng cho trường hợp entropi trộn hợp lý tưởng của 1 mol dung dịch. Nó cho thấy khi trộn hợp entropi luôn luôn tăng lên (n_1, n_2 – số mol các cấu tử trộn hợp).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Công thức (2.19) đúng trong trường hợp kích thước và hình dạng các phân tử polyme và dung môi như nhau. Nếu xem các phân tử polyme có dạng thanh hình trụ cứng thì biểu thức cho entropi trộn hợp (đối với 1 mol dung dịch) có dạng:

$$\Delta S_{mix} = -R(n_1.ln\varphi_1 + n_2 ln\varphi_2), \qquad (2.20)$$

trong đó: φ_1, φ_2 – Phần thể tích của dung môi và polyme trong dung dịch.

Tuy nhiên, các kết quả thực nghiệm cho thấy các giá trị entropi trộn hợp khi hoà tan các polyme không phân cực lớn hơn nhiều so với tính toán. Ví dụ, trong hệ cao su tự nhiên – benzen giá trị entropi trộn hợp đo bằng thực nghiệm lớn hơn giá trị tính toán theo công thức (2.20) tới hàng trăm lần. Sự không phù hợp này liên quan đến độ mềm dẻo của đại phân tử vì trong đa số trường hợp không thể biểu diễn đại phân tử dưới dạng các thanh trụ cứng. Nhờ có độ mềm dẻo, đại phân tử dài, rất lớn, có thể sắp xếp giữa các phân tử dung môi nhỏ bé theo rất nhiều kiểu, vượt xa số lượng kiểu sắp xếp mà một đại phân tử thẳng, cứng cùng kích thước có thể có được.

Khi một đại phân tử mềm dẻo được bao quanh bởi các đại phân tử tương tự nó thì chúng chỉ cản trở nhau. Mỗi một đại phân tử về nguyên tắc đều có rất nhiều hình thái sắp xếp và trong quá trình chuyển động nhiệt có thể thực hiện chúng. Nhưng khi một phân tử đã thực hiện một hình thái sắp xếp nào đó thì các đại phân tử lân cận không thể thực hiện những hình thái sắp xếp có đi qua vùng không gian bị các mắt xích của phân tử đầu chiếm chỗ. Vì vậy, ở trạng thái ngưng tụ chỉ có thể thực hiện được các hình thái sắp xếp mà trong đó các đại phân tử không cản trở nhau. Khi chuyển sang dung dịch, các đại phân tử tách xa nhau ra, các "vùng cấm" của hình thái sắp xếp trở nên có thể thực hiện được. Đây chính là nguyên nhân tăng vọt của entropi ($S = klnW$). Sự hoà tan của cao su tự nhiên trong toluen là một ví dụ minh họa (Bảng 2.3).

Với các polyme mạch cứng, entropi trộn hợp có giá trị gần với tính toán theo công thức (2.20). Cần chú ý rằng với các polyme phân cực có thể có trường hợp ngược lại, nghĩa là entropi giảm xuống khi hoà tan ($\Delta S < 0$). Trong những trường hợp đó, tương tác giữa các phân tử và sự tạo thành lớp vỏ solvat của đại phân tử làm giảm mạnh độ linh động cả của các phân tử dung môi, cả của các đoạn đại phân tử và kết quả là entropi giảm

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

xuống. Sự giảm các entropi khi hoà tan các polyme phân cực là nguyên nhân trương hạn chế của một vài polyme loại này: polyme bắt đầu trương vì $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, nhưng trong quá trình này ΔS giảm dần và khi $T\Delta S = \Delta H$ thì $\Delta G = 0$ và sự trương chấm dứt. Một số ví dụ điển hình là sự trương hạn chế của xenlulo trong nước.

Bảng 2.3. *Entropi trộn hợp riêng phần của cao su tự nhiên và toluen ở 25^{0}C*

Phần cao su trong dung dịch, mol	*$T\Delta S_1$, cal/mol*	
	Lý tưởng	**Thực nghiệm**
0,146	0,086	5
0,341	0,201	37
0,795	0,468	178
1,36	0,802	321
3,06	1,81	687
6,43	3,79	950

2.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt động học hoà tan polyme

a) Trạng thái pha và trạng thái vật lý của polyme

Đây là yếu tố có ảnh hưởng cơ bản đến sự hoà tan polyme trong chất lỏng thấp phân tử (xem 2.1.1).

Polyme tinh thể thường hoà tan kém, đó là do độ trật tự cao và tương tác giữa các phân tử lớn (bao gồm cả năng lượng mạng tinh thể). Ngay cả polyme không phân cực như polyetylen trong hecxan ở nhiệt độ phòng chỉ trương hạn chế và chỉ tan đẳng nhiệt khi đun nóng. Các polyme tinh thể phân cực chỉ có thể tan trong các dung môi mà năng lượng tương tác với chúng (E_{12}) vượt quá năng lượng tương tác giữa các mạch phân tử (E_{22}). Vì vậy, các polyme tinh thể phân cực thường tan toả nhiệt (ví dụ polyamit trong axit fomic).

Polyme vô định hình dễ hoà tan hơn và quá trình này phụ thuộc đáng kể vào trạng thái vật lý của nó. Polyme mềm cao hoà tan đẳng nhiệt ($\Delta H = 0$)

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

trong các monome hydro hoá của nó. Điều này chứng tỏ rằng mật độ kết bó phân tử trong cả hai cấu tử là như nhau. Khi hoà tan elastome trong các dung môi khác, hiệu ứng nhiệt có thể dương hoặc âm, nhưng thường không lớn lắm. Còn entropi hoà tan (hoặc pha loãng) của các polyme này là dương và lớn hơn nhiều so với giá trị lý tưởng (Bảng 2.3), đặc biệt ở các nồng độ lớn. Vì vậy, elastome luôn có $\Delta G < 0$ không phụ thuộc vào dấu của hiệu ứng. Chúng tan tự phát, và trong đa số trường hợp, tan không hạn chế trong các dung môi có độ phân cực gần với chúng.

Các thông số nhiệt động hoà tan của polyme thuỷ tinh phụ thuộc vào độ mềm dẻo của mạch và mật độ kết bó phân tử. Nếu polyme có các phân tử cứng, kết bó chặt, không thể chuyển dịch từng bộ phận thì entropi hoà tan của nó sẽ dương nhưng không lớn và gần với giá trị lý tưởng. Trong các monome hydro hoá các polyme này trương (ví dụ polyvinylacol), còn trong các chất lỏng có $E_{12} > E_{22}$ chúng tan và toả nhiệt. Các polyme mạch cứng kết bó xốp tan có toả nhiệt trong các monome hydro hoá và các chất lỏng có độ phân cực gần với chúng ($\Delta H < 0$). Trong trường hợp này các phân tử dung môi thâm nhập vào polyme trong một khoảng nồng độ nhất định có kèm theo giảm entropi ($\Delta S < 0$) nhờ sự giảm $\Delta\overline{S}_1$. Đó là vì trong hỗn hợp các phân tử polyme mạch cứng không có khả năng đổi chỗ cho các phân tử dung môi, do đó số trạng thái có thể có của phân tử dung môi trong dung dịch nhỏ hơn nhiều trong dung môi nguyên chất. Trong các dung dịch loãng hơn của những polyme loại này có $\Delta S > 0$, nhưng dù sao giá trị tuyệt đối của nó vẫn nhỏ hơn khi hoà tan elastome; nếu $|\Delta H| < |T\Delta S|$ thì sẽ xảy ra quá trình hoà tan tự phát (ví dụ polystyren tan trong nhiều dung môi, còn PMMA – trong dicloetan). Còn nếu như $|\Delta H| = |T\Delta S|$ thì ta sẽ có hiện tượng trương hạn chế (xenlulo trong nước).

Thành phần của các copolyme cũng có ảnh hưởng đến sự hoà tan của chúng. Khi thay đổi thành phần của copolyme theo hướng tăng số lượng mắt xích của một monome nào đó thì các quy luật nhiệt động sẽ chuyển dần theo hướng đặc trưng cho polyme đơn (homopolyme) của polyme đó. Quy luật này đặc biệt rõ khi hoà tan copolyme butadien – styren trong benzen.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

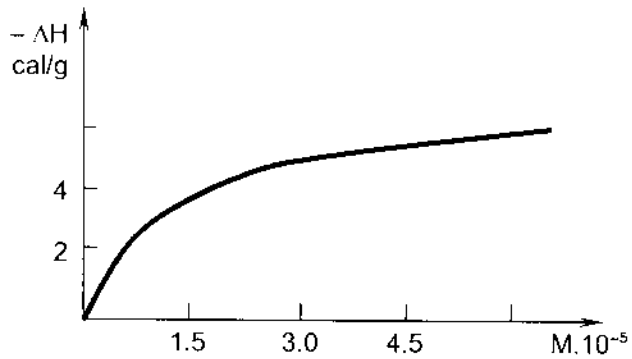
Copolyme với số lượng mắt xích butadien lớn có trạng thái mềm cao ở nhiệt độ phòng và tan thu nhiệt. Ngược lại, polystyren và copolyme CKC – 90 (90% trọng lượng là styren) hoà tan toả nhiệt, còn CKC – 60 và CKC – 70 lại hoà tan đẳng nhiệt. Sự thay đổi entropi trong ví dụ trên có hướng ngược lại với entanpi.

b) Ảnh hưởng của khối lượng phân tử

Khi hoà tan giá trị khối lượng phân tử có ảnh hưởng đến cả entropi và entanpi. Khối lượng phân tử càng cao thì polyme càng khó tạo kết bó chặt và năng lượng E_{22} càng nhỏ. Vì vậy, khi hoà tan những polyme có khối lượng phân tử lớn, theo phương trình:

$$\Delta H = E_{11} + E_{22} - 2E_{12}. \qquad (2.21)$$

Entanpi trộn hợp sẽ nhỏ hơn 0. Điều này ảnh hưởng đặc biệt rõ rệt tới entanpi trộn hợp của các polyme mạch cứng kết bó xốp (Hình 2.4), nhưng nó cũng thể hiện cả khi hoà tan các polyme mềm cao có mạch mềm dẻo.



***Hình 2.4**. Sự phụ thuộc của nhiệt hoà tan polystyren trong etylbenzen vào khối lượng phân tử.*

Entropi trộn hợp giảm dần khi khối lượng phân tử tăng lên, điều này thấy rõ hơn cả trong trường hợp polyme thuỷ tinh mạch cứng. Với nồng độ polyme trong dung dịch không đổi, khối lượng phân tử càng tăng thì số đại phân tử càng giảm và do đó số trạng thái có thể có của hệ thống cũng giảm. Thực nghiệm đã xác định rằng (đối với polystyren, polymetylmetacrylat,

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

polyizobutylen v.v...) cả entropi trộn hợp riêng phần của dung môi $\Delta\overline{S}_1$ cũng giảm khi khối lượng phân tử tăng. Thực vậy, khi khối lượng phân tử càng lớn thì các đoạn đại phân tử và phân tử dung môi càng khó đổi chỗ cho nhau, và xác suất trạng thái W và cùng với nó là entropi càng nhỏ.

Như vậy, sự tăng khối lượng phân tử polyme sẽ làm giảm giá trị dương hoặc tăng giá trị âm của cả entropi lẫn entanpi của hệ thống. Nhưng giá trị ΔS tăng nhanh hơn so với ΔH nên $|\Delta G|$ sẽ giảm dần khi khối lượng phân tử tăng, nghĩa là sự hoà tan các đồng đẳng polyme có khối lượng phân tử cao là không lợi về nhiệt động.

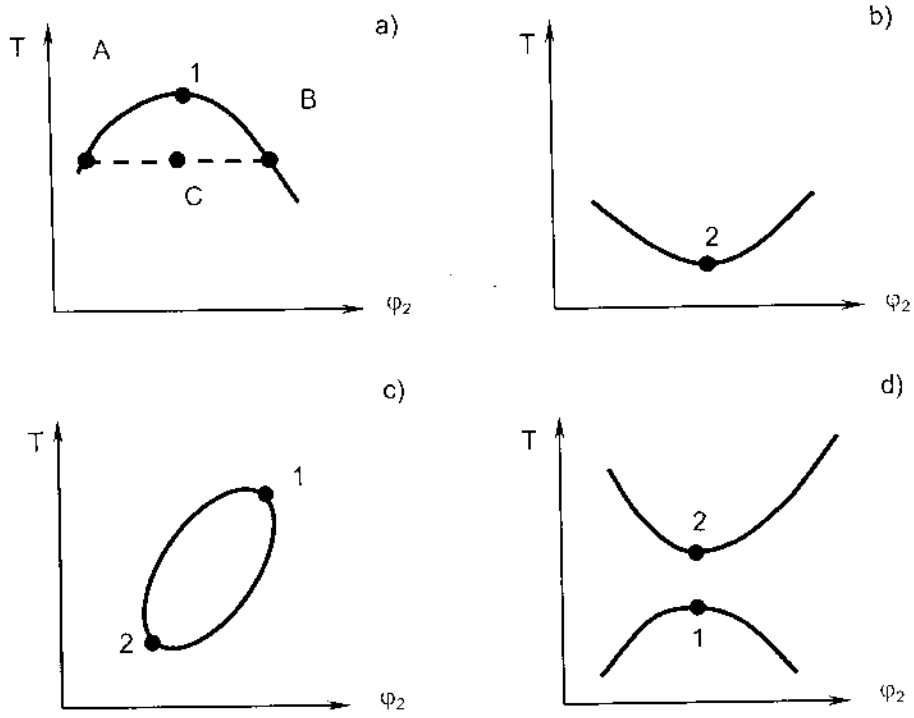
c) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Theo điều kiện nhiệt động của sự hoà tan ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$), nhiệt độ tăng sẽ làm ΔG giảm (với điều kiện ΔH và ΔS không đổi) và sự hoà tan sẽ dễ dàng hơn. Tuy nhiên, khi thay đổi nhiệt độ thì entanpi và entropi cũng có thể thay đổi, ví dụ có những hệ thống polyme – dung môi nhiệt độ tăng thì độ hoà tan giảm.

Biểu đồ trạng thái điển hình của hệ hai cấu tử polyme – dung môi có nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên được biểu thị trên hình 2.5, a.

Điểm tương ứng với nhiệt độ tới hạn trên nằm trên đỉnh đường cong trộn hợp (1). Đường cong này phân tách vùng trộn không giới hạn với vùng trộn hạn chế. Tại mọi nhiệt độ, bất kỳ điểm A hoặc B nào nằm phía trên đường cong đều tương ứng với nồng độ của dung dịch đồng nhất. Còn các điểm nằm dưới đường cong (C) tương ứng với hệ có 2 pha. Nồng độ polyme trong những pha này được xác định theo hoành độ các điểm cắt với đường cong của đường thẳng qua điểm C và song song với trục hoành. Khi nhiệt độ tăng, nồng độ các cấu tử trong hai pha thay đổi theo hướng tiến lại gần nhau, nhưng với mỗi nhiệt độ có một độ hoà tan nhất định. Khi đến nhiệt độ tới hạn, thành phần trong cả hai pha trở nên bằng nhau, bề mặt phân cách pha biến mất và hình thành dung dịch đồng nhất. Nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên đặc trưng cho các hệ polyizobutylen – benzen, polystyren – xyclohexan v.v... (xem bảng 2.4).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



***Hình 2.5**. Đường cong trộn hợp polyme – dung môi*
(φ_2 – phần thể tích polyme)

a. Có nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên

b. Có nhiệt độ trộn hợp tới hạn dưới

c. Đường cong trộn hợp khép kín

d. Đường cong trộn hợp có cả nhiệt độ tới hạn trên và dưới

1. Nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên.

2. Nhiệt độ trộn hợp tới hạn dưới.

***Bảng 2.4**. Nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên và dưới của một số hệ polyme – dung môi.*

Hệ thống	*Nhiệt độ tới hạn trên (^oC)*	*Nhiệt độ tới hạn dưới (^oC)*
Polystyren – xyclohecxan	30	180
Polystyren – xyclopentan	6	150
Polystyren – etylbenzen	–6	295

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Hệ thống	Nhiệt độ tới hạn trên (°C)	Nhiệt độ tới hạn dưới (°C)
Polypropylen – heptan	–	210
Polyizobutylen – benzen	23	160
Polyvinylaxetat – metanol	–3	260
Polyvinylalcol – nước	70	240
Polyvinylaxetat – etylaxetat	–	206

Cũng có những hệ thống mà độ trộn hợp lẫn nhau tăng lên khi nhiệt độ giảm và tách lớp khi nhiệt độ tăng. Những hệ này đặc trưng bởi nhiệt độ trộn hợp tới hạn dưới (Hình 2.5, b). Thường nhiệt độ trộn hợp tới hạn dưới quan sát thấy với những hệ có các cấu tử tương tác với nhau mạnh và tạo ra các liên kết hydro hoặc các liên kết bền vững khác giữa các phân tử của chúng. Ví dụ, etylxenlulo ở nhiệt độ thấp tan trong nước tốt hơn ở nhiệt độ cao, hoặc nitratxenlulo trong etanol cũng vậy. Hệ polypropylenoxyt–nước có đường cong trộn hợp khép kín với nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên cao hơn nhiệt độ trộn hợp tới hạn dưới (Hình 2.5, c). Nhưng nhiều khi cũng có hiện tượng ngược lại: trong các hệ phân cực, khi kích thước phân tử của các cấu tử cách nhau rất xa (polyme – chất lỏng thấp phân tử) có thể xuất hiện nhiệt độ trộn hợp tới hạn dưới nằm giữa nhiệt độ sôi và nhiệt độ tới hạn của dung môi (Bảng 2.4). Khi đó cả hai pha lỏng đều chịu áp suất rất lớn của hơi dung mội.

Lý thuyết dự đoán rằng đối với bất kỳ hệ polyme – dung môi nào cũng phải có nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên và dưới (Hình 2.5, d và bảng 2.4). Vùng giữa hai nhiệt độ trộn hợp tới hạn trên và dưới trong hình 2.5, d tương ứng với dung dịch đồng nhất.

Lưu ý rằng tại nhiệt độ tới hạn $\Delta G = 0$ ta có thể viết $\Delta H - T\Delta S = 0$ hay $T_{th} = \Delta H/\Delta S$ (T_{th} – Nhiệt độ trộn hợp tới hạn). Biết được dấu của entropi khi trộn hợp có thể dự đoán sự tồn tại của nhiệt độ trộn hợp tới hạn của polyme.

2.3. LÝ THUYẾT DUNG DỊCH POLYME

Một trong những nhiệm vụ cơ bản của lý thuyết dung dịch là xác định sự phụ thuộc giữa cấu trúc mạch polyme và các thông số nhiệt động học của các dung dịch của chúng. Như đã nêu trên (2.2.1) đối với dung dịch lý tưởng $\Delta H = 0$ và entropi trộn hợp xác định theo công thức (2.19).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\Delta S_{mix.} = -R(n_1 lnN_1 + n_2 lnN_2),$$

trong đó: n_1, n_2 – Số mol của dung môi và polyme.

Tuy nhiên, đối với dung dịch thực tế, để tính các hàm nhiệt động cần dùng những mô hình phức tạp hơn. Ví dụ, với dung dịch điều hoà *($\Delta H \neq 0$, $\Delta S_{mix.} = \Delta S_{id.}$)* đã chứng minh rằng sự thay đổi nội năng khi tạo thành 1 mol dung dịch bằng:

$$\Delta\overline{U}_1 = \overline{U}_1 - \overline{U}_1^0 = \left[\left(\Delta E_1^0\right)^{0,5} - \left(\Delta E_2^0\right)^{0,5}\right]^2 .N_2^2 , \qquad (2.22)$$

trong đó: $\overline{U}_1$, $\overline{U}_1^0$ – Nội năng riêng phần mol cấu tử thứ nhất trong dung dịch và trước khi hoà tan.

ΔE_1^0 và ΔE_2^0 – Năng lượng bay hơi 1 mol cấu tử thứ nhất và cấu tử thứ hai.

Công thức (2.22) đúng với dung dịch điều hoà với kích thước phân tử của hai cấu tử gần bằng nhau. Nếu kích thước các phân tử của hai cấu tử khác xa nhau thì công thức (2.22) có dạng:

$$\Delta\overline{U}_1 = \overline{V}_1\varphi_2^2\left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\overline{V}_1}\right)^{0,5} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\overline{V}_2}\right)^{0,5}\right]^2 , \qquad (2.23)$$

trong đó:

$\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$ – Thể tích mol riêng phần của các cấu tử 1 và 2.

φ_2 – Phần thể tích của cấu tử thứ hai.

Tỷ số $\Delta E^0/\overline{V}$ chính là mật độ năng lượng kết dính nội, còn $\left(\Delta E^0/\overline{V}\right)^{0,5}$ là thông số hoà tan δ.

Như vậy, gọi $B = \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\overline{V}_1}\right)^{0,5} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\overline{V}_2}\right)^{0,5}\right]^2 = \left(\delta_1 - \delta_2\right)^2$

và lưu ý rằng trong hệ ngưng tụ sự thay đổi thể tích không đáng kể, ta có:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\Delta\overline{U}_1 \approx \Delta\overline{H}_1 = B\overline{V}_1\varphi_2^2. \quad (2.24)$$

Tương tự, với cấu tử thứ hai:

$$\Delta\overline{U}_2 \approx \Delta\overline{H}_2 = B\overline{V}_2\varphi_1^2. \quad (2.25)$$

Hiệu thế hoá học khi tạo thành dung dịch sẽ bằng:

$$\Delta\mu_i = \Delta\overline{H}_i - T\Delta\overline{S}_{id} = \overline{V}_1\varphi_2^2(\delta_1 - \delta_2)^2 + RT\ln N_i. \quad (2.26)$$

Tuy nhiên, lý thuyết dung dịch điều hoà chỉ áp dụng một cách hạn chế cho các phân tử không phân cực hoặc phân cực yếu, có đối xứng dạng cầu. Đó là vì nó dựa trên giả thuyết không đúng về nguyên tắc là sự sắp xếp của các phân tử trong dung dịch không phụ thuộc vào dấu của hiệu ứng nhiệt ($\Delta S_{mix} = \Delta S_{id}$).

Những tính toán về lý thuyết đầu tiên của Flory và Huggin được thực hiện đối với sự hoà tan đẳng nhiệt của polyme trong chất lỏng thấp phân tử. Cả hai tác giả đều xuất phát từ mô hình giả tinh thể của dung dịch với những giả định sau: 1 – Các phân tử polyme đều mềm dẻo và có kích thước như nhau; 2 – Mạng giả tinh thể bao gồm n_0 đơn vị, trong mỗi đơn vị có một phân tử dung môi hoặc một đoạn mạch có khả năng đổi chỗ cho phân tử dung môi với $\Delta H = 0$. Trong hệ thống có n phân tử dung môi và N phân tử polyme, mỗi phân tử polyme có x đoạn, như vậy $n_0 = n + N.x$.

Flory và Huggin đã đưa ra phương trình (2.20), dùng cho một lượng dung dịch bất kỳ:

$$\Delta S_{mix} = -R\,[n_1\ln\varphi_1 + n_2\ln\varphi_2] \quad (2.27)$$

trong đó: n_1, n_2 – Số mol các cấu tử trong dung dịch

φ_1, φ_2 – Phần thể tích của các cấu tử.

Với dung dịch đẳng nhiệt ta có:

$$\Delta G = -T\Delta S_{id} = RT\,[n_1\ln\varphi_1 + n_2\ln\varphi_2]. \quad (2.28)$$

Giả định rằng phương trình (2.28) đúng cho cả các dung dịch không đẳng nhiệt, Flory và Huggin đã sử dụng công thức thế hoá $\Delta\mu_i = \Delta\overline{H}_i - T\Delta S_i$ thay vào (2.24, 2.25) và (2.26) và nhận được:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\Delta\mu_1 = RT\ln\left(1-\varphi_2\right) + RT\left(1-\frac{1}{x}\right)\varphi_2 + B\overline{V}_1\varphi_2^2 \qquad (2.29)$$

$$\Delta\mu_2 = RT\ln\left(1-\varphi_1\right) + RT\left(1-\frac{1}{x}\right)\varphi_1 + B\overline{V}_2\varphi_1^2 . \qquad (2.30)$$

Thông số B ở đây xác định năng lượng tương tác của các cấu tử trong dung dịch.

Do phân tử polyme bao gồm x đoạn với thể tích mỗi đoạn quy ước bằng thể tích 1 phân tử dung môi nên thể tích 1 mol polyme lớn hơn thể tích 1 mol dung môi x lần, nghĩa là: $\overline{V}_2 = \overline{V}_1 . x$ hay $\frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2} = \frac{1}{x}$. (2.31)

Thay (2.31) vào (2.29) và chia cả 2 vế cho RT ta có:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1-\varphi_2) + (1-\frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2})\varphi_2 + \frac{B\overline{V}_1}{RT}\varphi_2^2 . \qquad (2.32)$$

Số hạng $\frac{B\overline{V}_1}{RT}$ = æ là hằng số thực nghiệm tính đến nhiệt trộn hợp và sự sai lệch khỏi trạng thái hoàn toàn hỗn loạn và được gọi là hằng số Huggin.

Đối với polyme có khối lượng phân tử rất lớn, ta có $\overline{V}_1/\overline{V}_2$ rất nhỏ và có thể bỏ qua. Khi đó (2.32) có thể viết dưới dạng:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + æ_1 . \varphi_2^2 . \qquad (2.33)$$

Thông số æ có vai trò rất lớn trong lý thuyết dung dịch polyme; thường người ta xem nó như thông số về tương tác giữa polyme và dung môi (Bảng 2.5).

Tuy nhiên, lý thuyết chưa thể tính được æ vì vậy hiện nay người ta xác định thông số này bằng thực nghiệm thông qua áp suất tương đối của hơi trên dung dịch hoặc áp suất thẩm thấu của dung dịch.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Bảng 2.5. *Giá trị hằng số Huggin cho một số hệ polyme – dung môi.*

Polyme	***Dung môi***	***æ***
Nitroxenlulo	Xyclohexanon	0.15
	Axeton	0.30
Polyvinylclorua	Tetrahydrofuran	0.14
	Dioxan	0.52
Cao su thiên nhiên	Tetraclocacbon	0.28
	Ete	0.55
Polystyren	Benzen	0.20
	Toluen	0.44

Từ phương trình (2.33), lưu ý rằng $\Delta\mu_i = RT.\ln\frac{p_i}{p_i^0}$ (2.9) ta có:

$$\ln\frac{p_1}{p_1^0} = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + æ_1.\varphi_2^2$$

$$\ln\frac{p_1}{p_1^0} - \ln(1-\varphi_2) - \varphi_2 = æ_1.\varphi_2^2.$$

Suy ra:

$$\left[\frac{\ln\frac{p_1}{p_1^0(1-\varphi_2)} - 1}{\varphi_2}\right] = æ_1.\varphi_2. \qquad (2.34)$$

Đo p_1/p_1^0 và dựng đường phụ thuộc của đại lượng trong ngoặc vuông vào φ_2 sẽ có đường thẳng với tang góc nghiêng là $æ_1$.

Từ (2.33), lưu ý đến (2.10) và (2.11) có thể tìm được biểu thức lý thuyết cho áp suất thẩm thấu bằng cách nhân cả 2 vế của (2.33) với $RT/\overline{V}_1$

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\overline{V}_1} = -\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln(1-\varphi_2) - \frac{RT}{\overline{V}_1}\varphi_2 - \frac{RT}{\overline{V}_1}æ_1.\varphi_2^2. \qquad (2.35)$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Thay phần thể tích bằng nồng độ g/ml ($c_2 = \varphi_2.d_2$) sau khi biến đổi ta có:

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + \left[\frac{RTd_1}{M_1 d_2^2}\left(\frac{1}{2} - æ_1\right)\right]c_2 \qquad (2.36)$$

Trong đó: d_1, d_2, M_1, M_2 tương ứng là khối lượng riêng và khối lượng phân tử dung môi và polyme.

Phương trình này hoàn toàn phù hợp với phương trình (2.18) được biểu thị bằng đường thẳng. Tang góc nghiêng của đường thẳng này trong hệ toạ độ $\frac{\pi}{c_2} - c_2$ bằng:

$$tg\alpha = \frac{RTd_1}{M_1 d_2^2}\left(\frac{1}{2} - æ_1\right).$$

Từ đó có thể tính ra $æ_1$ và hệ số A_2.

Dung môi càng tốt thì A_2 càng lớn và $æ_1$ càng nhỏ. Ví dụ, khi hoà tan cao su tự nhiên trong các dung môi khác nhau, $æ_1$ dao động trong khoảng 0,26 ÷0,50.

Để xác định điều kiện tách lớp hệ thống polyme – dung môi cần lấy đạo hàm bậc nhất phương trình (2.29) theo φ_2 và cho nó bằng 0. Sau khi biến đổi có nồng độ tới hạn:

$$\varphi_{t.h} = \frac{1}{1 + x^{0,5}} \qquad (2.37)$$

và nhiệt độ tới hạn: $$T_{t.h} = \frac{B.\overline{V}_1.x}{R\left[1 + x^{0,5}\right]^2}. \qquad (2.38)$$

Từ phương trình (2.37) và (2.38) thấy rằng x càng lớn thì $\varphi_{t.h}$ càng nhỏ, nghĩa là nếu khối lượng phân tử càng lớn thì sự tách lớp xảy ra khi nồng độ càng nhỏ. Như vậy, lý thuyết dự đoán độ hoà tan kém ở những giá trị khối lượng phân tử lớn. Nhiệt độ tới hạn $T_{t.h}$ cũng phụ thuộc vào khối lượng

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

phân tử (tức là giá trị x), điều này về nguyên tắc có thể sử dụng để tách các polyme có độ phân tán lớn thành các phân đoạn.

Đối với các dung dịch rất loãng, các phương trình trên có thể đơn giản hoá. Thực vậy, lấy đạo hàm phương trình (2.27) theo n rồi phân tích thành chuỗi, chỉ giới hạn ở hai số hạng đầu ta có:

$$\Delta\bar{S}_1 = -R\left(-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2}{x}\right). \tag{2.39}$$

Ở những giá trị khối lượng phân tử lớn, $\frac{\varphi_2}{x}$ rất nhỏ có thể bỏ qua, có:

$$\Delta\bar{S}_1 = R\frac{\varphi_2^2}{2}. \tag{2.40}$$

Do entropi trộn hợp riêng phần trong các dung môi không như nhau, người ta đưa hệ số $2\psi_1$ vào công thức ΔS để tính đến ảnh hưởng của dung môi:

$$\Delta\bar{S}_1 = R\psi_1\varphi_2^2. \tag{2.41}$$

Từ công thức (2.24) và hằng số Huggin æ = $\frac{B\bar{V}_1}{RT}$ có:

$$\Delta\bar{H}_1 = RT\,æ_1.\varphi_2^2. \tag{2.42}$$

Thay (2.41) và (2.42) vào công thức $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$ có:

$$\Delta\mu = RT\,(æ_1 - \Psi_1).\varphi_2^2. \tag{2.43}$$

Đưa thêm một ký hiệu mới $\theta = \frac{æ_1}{\psi_1}\cdot T$ có dạng mới của (2.43) như sau:

$$\Delta\mu_1 = -RT\psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)\varphi_2^2. \tag{2.44}$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Từ định nghĩa nhận thấy θ có số đo nhiệt độ. Nhiệt độ này được gọi là nhiệt độ đặc trưng hoặc nhiệt độ Flory. Ý nghĩa vật lý của nó như sau:

Đối với dung dịch lý tưởng $\Delta\mu_1 = RT \ln N_1$. Nếu pha loãng dung dịch lý tưởng thì $N_1 \to 1$ và $\ln N_1 \to 0$, $\Delta\mu_1 \to 0$. Từ (2.44) thấy rằng điều này xảy ra khi $\theta = T$. Như vậy nhiệt độ Flory là nhiệt độ mà tại đó dung dịch polyme trở thành lý tưởng. Nếu xét áp suất thẩm thấu thì trong các dung dịch lý tưởng có $\pi = RTC_2$. Vậy thì nhiệt độ Flory là nhiệt độ mà tại đó hệ số hồi quy thứ hai $A_2 \to 0$. Chính vì vậy người ta thường xác định θ theo đường phụ thuộc của A_2 vào nhiệt độ bằng cách ngoại suy A_2 đến giá trị 0.

Lý thuyết dung dịch loãng cho phép liên hệ một số đặc trưng nhiệt động của dung dịch và kích thước các cuộn do các đại phân tử mềm dẻo tạo thành (tức là khoảng cách trung bình bình phương giữa các đầu mút của mạch r^2). Thực ra, kích thước các cuộn tính theo công thức nhỏ hơn nhiều so với các giá trị đo trực tiếp (chẳng hạn đo bằng phương pháp tán xạ ánh sáng). Có sự khác biệt như vậy là vì trong các công thức không tính đến tương tác xa của các mắt xích ở xa nhau trong mạch nhưng do sự cuộn lại của phân tử lại trở nên gần nhau hơn.

Các luận điểm trên đây chỉ đúng với các dung dịch polyme rất loãng, trong đó các đại phân tử không tương tác với nhau.

Lý thuyết của Flory và Huggin cũng áp dụng được cho quá trình trương của các polyme mạng lưới. Nó có ý nghĩa rất lớn trong khoa học về polyme, mặc dù còn chưa hoàn thiện và chưa giải thích được nhiều hiện tượng thực nghiệm. Vì vậy, cho tới nay công cuộc nghiên cứu đề xuất một lý thuyết hoàn thiện hơn về dung dịch polyme vẫn được tiếp tục.

2.4. DUNG DỊCH POLYME ĐẬM ĐẶC

Việc nghiên cứu các đặc điểm tính chất của dung dịch polyme đậm đặc không những có ý nghĩa lý thuyết mà có cả ý nghĩa thực tế quan trọng vì rất nhiều polyme được sử dụng dưới dạng dung dịch đậm đặc (keo, vécni, các polyme dẻo hoá).

Dung dịch polyme đậm đặc là dung dịch trong đó các phân tử polyme tương tác với nhau dẫn đến độ nhớt tăng vọt so với độ nhớt của dung môi

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

nguyên chất. Ví dụ, có đề nghị gọi những dung dịch polyme có độ nhớt tương đối trên 100 là đậm đặc ($\eta_{td} = \eta_{dd}/\eta_{dm}$ xem.2.5.3.). Giới hạn dưới của nồng độ polyme trong những dung dịch như vậy có thể từ vài phần nghìn (cho các polyme mạch thẳng cứng) đến 10% cho các polyme mạch mềm dẻo và khối lượng phân tử không cao lắm. Người ta quy ước chia dung dịch đậm đặc ra hai loại: đậm đặc vừa phải và đậm đặc cao. Loại sau bao gồm các dung dịch có phần thể tích polyme trong đó bằng hoặc lớn hơn 0,3 và các polyme dẻo hoá.

Dung dịch polyme đậm đặc không tuân theo các định luật của Newton và Purzeil, độ nhớt của chúng phụ thuộc vào thời gian, vào lịch sử trước đó của dung dịch và điều kiện tác động cơ học; sự phụ thuộc của độ nhớt các dung dịch polyme đậm đặc vào nhiệt độ có tính chất dị thường (hiện tượng trễ).

Sự sai lệch so với định luật Newton thể hiện ở chỗ khi ứng suất tăng thì độ nhớt lại giảm, nghĩa là không có sự tỷ lệ thuận giữa ứng suất và gradient tốc độ trượt. Cũng tương tự, trái với định luật Purzeil, lượng dung dịch polyme đậm đặc chảy ra khỏi mao quản không tỷ lệ với áp suất đặt vào mà lại tăng nhanh hơn. Những sự dị thường này được gây ra bởi các cấu trúc khác nhau trong dung dịch polyme đậm đặc (các tập hợp của đại phân tử, các mạng không gian hình thành bởi liên kết giữa các phân tử, ví dụ liên kết hydro). Khi tăng ứng suất, các cấu trúc này dần dần bị phá huỷ làm tốc độ dòng chảy thay đổi. Ngoài ra trong quá trình chảy của dung dịch polyme đậm đặc có xảy ra sự định hướng các đại phân tử theo hướng chảy. Điều này cùng với một số yếu tố khác làm giảm sức cản dòng chảy.

Độ nhớt của dung dịch polyme đậm đặc có thể coi như được cấu thành từ hai thành phần: độ nhớt thường η_n liên quan đến dòng chảy điều hoà và tuân theo các định luật Newton và Purzeil, và độ nhớt cấu trúc η_{ct} do sự tương tác của các đại phân tử trong dung dịch gây nên.

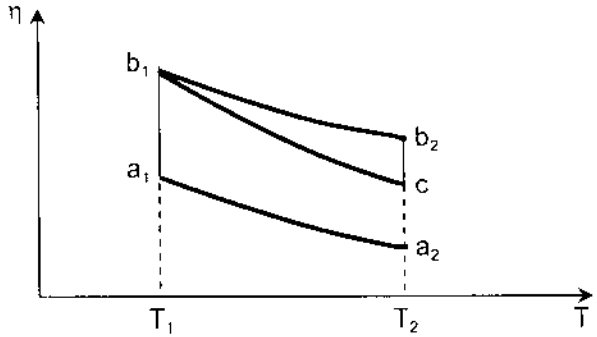
$$\eta = \eta_n + \eta_{ct}.$$

Chính thành phần η_{ct} gây nên sự tăng độ nhớt dị thường khi nhiệt độ giảm hoặc nồng độ tăng vì các cấu trúc bị phá huỷ (một phần hay toàn bộ) ở

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

nhiệt độ cao hoặc nồng độ thấp sẽ xuất hiện trở lại khi nhiệt độ giảm hoặc nồng độ dung dịch tăng lên.

Hiện tượng thay đổi độ nhớt của dung dịch polyme đậm đặc theo thời gian cũng như các hiện tượng trễ nhiệt có nguyên nhân là do quá trình đạt đến cân bằng khá chậm chạp khi một cấu trúc xuất hiện hoặc biến đi trong dung dịch. Nếu như ngay sau khi pha chế, độ nhớt dung dịch tương đối nhỏ thì cùng với quá trình tạo cấu trúc nó sẽ trở nên lớn hơn nhiều theo thời gian.



Hình 2.6. *Hiện tượng trễ nhiệt của độ nhớt*

Hiện tượng trễ nhiệt của độ nhớt dung dịch polyme đậm đặc được biểu diễn bằng sơ đồ trên hình 2.6. Nếu dung dịch polyme ở nhiệt độ T_2 được làm lạnh nhanh đến nhiệt độ T_1 thì độ nhớt của nó sẽ tăng lên theo đường a_2a_1. Tiếp tục giữ mẫu ở nhiệt độ T_1 thì độ nhớt sẽ tăng theo đường a_1b_1. Nếu đun nóng nhanh dung dịch đó từ T_1 đến T_2 thì độ nhớt lại giảm theo đường b_1b_2, và sau khi được giữ ở nhiệt độ T_2 một thời gian độ nhớt sẽ tiếp tục giảm xuống đến giá trị c tương ứng với trạng thái cân bằng mới. Nhưng nếu đun nóng thật chậm dung dịch trên thì độ nhớt sẽ giảm xuống theo đường b_1c.

Đôi khi một số cấu trúc tương đối kém bền vững trong dung dịch polyme đậm đặc có thể bị phá huỷ bởi tác động cơ học như lắc, khuấy, v.v... Sau khi ngừng tác động một khoảng thời gian nào đó (phụ thuộc vào nồng độ dung dịch, bản chất polyme, các tạp chất v.v...), các cấu trúc trên và độ nhớt lại được phục hồi. Hiện tượng phá huỷ thuận nghịch đẳng nhiệt của các cấu trúc dưới tác động cơ học và khôi phục lại chúng sau khi ngừng tác động gọi là ticxotrop (xem 1.3.6). Nhiều kỹ thuật trong sơn, vecni và các dung dịch polyme đậm đặc là dựa trên hiện tượng này.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

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

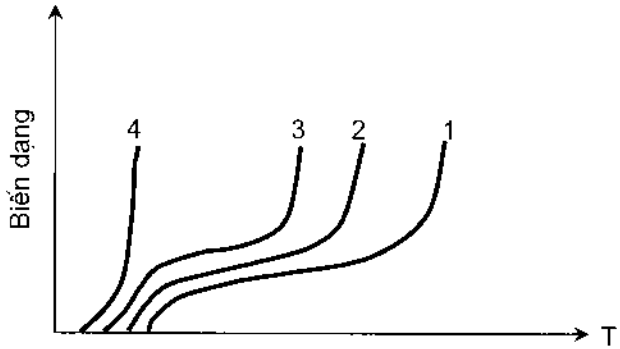
Khi xảy ra quá trình dẻo hoá, các phân tử tương đối nhỏ của chất hoá dẻo thâm nhập vào polyme, tách các đại phân tử polyme ra, phá vỡ các cấu trúc ngoại vi phân tử, bao bọc các đại phân tử bằng một lớp đơn phân tử, che chắn các nhóm có cực. Nếu chất hoá dẻo không đủ để tách các đại phân tử ra khỏi nhau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

Ta hãy xét trường hợp chung khi polyme và chất hoá dẻo trộn hợp tốt với nhau. Ở đây có thể có một số khả năng sau.

Nếu polyme có các phân tử mềm dẻo, việc đưa chất hoá dẻo vào làm tăng độ linh động của các đơn vị động học dẫn tới giảm nhiệt độ hoá thuỷ tinh và nhiệt độ chảy nhớt, đồng thời làm các nhiệt độ này gần lại với nhau (Hình 2.7).

Vì vậy, vùng trạng thái mềm cao của polyme chuyển sang vùng có nhiệt độ thấp hơn, đồng thời khoảng nhiệt độ mềm cao nhỏ lại và modun đàn hồi giảm xuống. Khi lượng hoá dẻo đủ lớn, trạng thái mềm cao biến mất (Hình 2.7, đường 4) tương ứng với sự chuyển biến từ polyme dẻo hoá sang dung dịch polyme trong chất hoá dẻo.

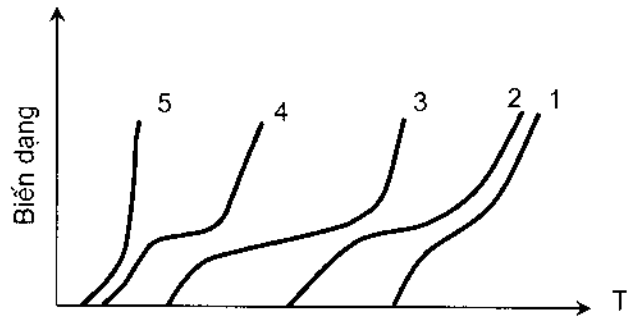
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



***Hình 2.7**. Sự thay đổi tính chất đường cong cơ nhiệt của polyme (1) khi đưa vào một lượng hoá dẻo tăng dần (từ 2 đến 4).*

Trong trường hợp polyme có đại phân tử rất cứng, trạng thái mềm cao hoàn toàn không có hoặc thể hiện rất yếu. Khi đó chất hoá dẻo chỉ có tác dụng làm giảm nhiệt độ hoá thuỷ tinh – lượng hoá dẻo càng nhiều thì T_g càng giảm mạnh. Cũng có thể do tương tác mạnh giữa các phân tử chất hoá dẻo và các nhóm nguyên tử trong đại phân tử mà độ mềm dẻo của các đại phân tử polyme tăng lên đáng kể và kích thước của các đoạn – đơn vị động học của đại phân tử giảm xuống. Vì vậy, nhiệt độ thuỷ tinh hoá sẽ giảm mạnh (T_g phụ thuộc vào kích thước đoạn) trong khi sự giảm nhiệt độ chảy vẫn bình thường với mọi sự dẻo hoá. Do đó khi đưa chất hoá dẻo vào, có thể sẽ xuất hiện hoặc mở rộng khoảng nhiệt độ mềm cao của polyme (Hình 2.8, đường 1,2,3).

Nếu vẫn tiếp tục tăng lượng chất hoá dẻo khi độ mềm dẻo của phân tử không tăng được nữa thì sự thay đổi đường cong cơ nhiệt lại có đặc tính tương tự như đối với polyme có mạch mềm dẻo (Hình 2.8, đường 4,5).



***Hình 2.8.** Sự thay đổi đường cong cơ nhiệt của polyme có độ mềm dẻo của đại phân tử tăng dần khi đưa hoá dẻo vào (lượng hoá dẻo tăng dần từ 1đến 5).*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trên bảng 2.6 có thể thấy sự tăng hàm lượng chất hoá dẻo (dioctylphatalat) làm giảm đáng kể nhiệt độ hoá thuỷ tinh của PVC.

Bảng 2.6. *Sự giảm nhiệt độ hoá thuỷ tinh (Tg) của PVC*

Nồng độ DOP trong PVC, %	0	9,1	16,6	23	33,4
Tg, °C	81	55	35	23	–8

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

$$\Delta T_g = k.n,$$

trong đó: k – Hằng số; n – Phần mol của chất hoá dẻo.

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

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

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

trong đó: φ – Phần thể tích chất hoá dẻo.

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

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

tích như nhau của các chất hoá dẻo khác nhau có thể chờ đợi sự chuyển dịch T_g như nhau.

Tuy nhiên cả hai quy tắc – quy tắc phần mol và quy tắc phần thể tích – không phải lúc nào cũng đúng. Các quá trình dẻo hoá thực tế phức tạp hơn nhiều và khi xem xét chúng cần tính đến các đặc trưng của chất hoá dẻo: thể tích riêng, các hình thái cấu tạo và hình thái sắp xếp cũng như kích thước phân tử và bản chất hoá học của chúng.

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

Trên thực tế việc xác định sự tương hợp (hoà tan lẫn nhau) của hai polyme rất khó vì sau khi trộn chúng (ví dụ cán nóng), do kích thước các phân tử rất lớn và độ nhớt cao, sự phân tách thành các pha (tách lớp) sẽ xảy ra rất chậm, đến mức có thể không nhận thấy được. Để khắc phục khó khăn này, người ta xác định sự tương hợp của dung dịch các polyme trong cùng một dung môi rồi đổ lẫn các dung dịch đó với nhau. Đôi khi sau khi đổ lẫn sẽ thu được một dung dịch đồng thể trong suốt, nhưng trong đa số trường hợp hỗn hợp trở nên đục rồi dần dần tách thành hai lớp trong suốt. Phân tích các lớp này cho thấy mỗi một pha (1 lớp) chứa chủ yếu một loại polyme. Có nghĩa là trong các dung dịch tách lớp,các polyme không tương hợp và hoàn toàn tách khỏi nhau. Thực nghiệm cho thấy trong các dung dịch, đa số các polyme không tương hợp.

Để đánh giá độ tương hợp của các polyme ở trạng thái ngưng tụ người ta thường xác định các chỉ số cơ lý của hỗn hợp và so sánh chúng với tính chất của polyme nguyên chất. Thông thường sự giảm rõ rệt các tính chất của hỗn hợp là bằng chứng về sự không tương hợp của các polyme. Tuy nhiên, đôi khi dù không quan sát thấy sự giảm dị thường của các tính chất của hỗn

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

hợp mà trong dung dịch các polyme vẫn tách lớp (không tương hợp). Vì vậy, người ta đã đưa ra khái niệm độ không đồng nhất vĩ mô và vi mô của hỗn hợp polyme.

Các hỗn hợp tạo thành từ các polyme tách lớp trong dung dịch là không đồng nhất vi mô; sự dị thường về tính chất của các hỗn hợp này thường là không lớn. Sự phân tách thành các pha xảy ra do các đoạn đại phân tử riêng rẽ của từng loại polyme nhóm lại với nhau trong các vùng vi mô. Tuy nhiên, trong các hỗn hợp này không xảy ra sự tách thành hai pha hoàn toàn vì các mạch phân tử không đủ linh động. Một ví dụ của không đồng nhất vi mô là sự mờ đục của các màng polyme trong suốt chế tạo từ hỗn hợp polyme. Mặc dù vậy, nếu không quan tâm đến độ trong suốt thì các màng này vẫn sử dụng được vào các mục đích khác nhau phù hợp với độ bền của chúng.

Không đồng nhất vĩ mô gồm những hỗn hợp polyme mà trong đó sự tách các pha thể hiện rất rõ ràng và các tính chất giảm đi rõ rệt làm các hỗn hợp loại này không sử dụng được trong thực tế.

Gel polyme – Gel là hệ thống hai cấu tử được tạo thành khi chất lỏng thấp phân tử phân tán (ở mức phân tử) vào polyme có mạng liên kết ngang (mạng không gian).

Bản chất các liên kết ngang giữa các đại phân tử trong gel có thể khác nhau. Phổ biến hơn cả có hai loại:

Các liên kết hoá học hình thành trong quá trình lưu hoá (khâu mạch) – gel loại này có thể thấy khi polyme trương trong dung môi.

Các liên kết giữa phân tử có độ bền đủ lớn để không bị phá vỡ trong quá trình tương tác giữa polyme và dung môi – ví dụ như gel gelatin.

Gel polyme khác dung dịch ở chỗ chúng không chảy vì các liên kết cục bộ giữa các đại phân tử hoặc giữa các cấu trúc ngoại vi phân tử không cho phép các phân tử (hoặc cấu trúc ngoại vi phân tử) dịch chuyển tương đối với nhau. Vì vậy, gel chiếm vị trí trung gian giữa vật rắn và dung dịch. Tương tự vật thể rắn, gel được đặc trưng bởi giới hạn chảy – đó là giá trị ứng suất mà tại đó trong hệ thống bắt đầu có sự chảy kèm theo sự phá vỡ các liên kết ngang. Các liên kết ngang càng bền vững thì giới hạn chảy càng cao.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Sự tạo thành gel (gelatin hoá, gel hoá...) có thể xảy ra theo các cách khác nhau: hoặc khi polyme tiếp xúc với các dung môi có độ phân cực gần với nó, hoặc khi làm lạnh các dung dịch polyme mạch thẳng có các nhóm phân cực mạnh trong phân tử, hoặc trong quá trình trùng hợp hoặc trùng ngưng trong dung dịch có tạo thành polyme mạng lưới.

Một đặc điểm khác nữa của gel so với dung dịch đậm đặc (các dung dịch này nhiều khi cũng không có khả năng chảy) là chúng không có khả năng hoà tan hay pha loãng. Đặc điểm này cũng do sự tồn tại các liên kết giữa các phân tử gây nên.

Gel có thể nóng chảy hoặc không nóng chảy. Nếu các liên kết ngang do các lực phân tử tạo thành thì khi đun nóng tới một nhiệt độ nào đó các liên kết này có thể bị phá vỡ bởi chuyển động nhiệt. Lúc đó gel nóng chảy và tạo thành dung dịch polyme. Khi làm lạnh dung dịch này lại biến thành gel. Trong trường hợp giữa các phân tử có các liên kết hoá học thì khi đã hình thành, các liên kết này sẽ tồn tại cả khi bị đun nóng cho tới khi gel bị phá huỷ do dung môi sôi hoặc polyme bị phân huỷ nhiệt.

Gel có giá trị thực tế rất lớn. Ví dụ, gel gelatin được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm và nhiếp ảnh. Gel chất đạm có vai trò lớn trong các cơ thể sống.

2.5. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÌNH DẠNG VÀ KÍCH THƯỚC ĐẠI PHÂN TỬ

Tính chất của polyme phụ thuộc rất nhiều vào độ lớn của đại phân tử, nghĩa là khối lượng phân tử. Vì vậy, khối lượng phân tử là một đặc trưng rất quan trọng của polyme. Tuy nhiên, đa số các polyme không đồng nhất về kích thước phân tử, nghĩa là chúng chứa những đại phân tử có độ dài khác nhau, và giá trị khối lượng phân tử xác định được chỉ là giá trị trung bình $\overline{M}$. Phương pháp tính $\overline{M}$ trung bình có khác nhau, nhưng tổng quát lại, $\overline{M}$ gồm tổng các tích số của khối lượng phân tử từng phân đoạn (M_1, M_2,..., M_i...) với phần của chúng trong hỗn hợp polyme đồng đẳng (a_1, a_2,.. a_i).

$$\overline{M} = M_1a_1 + M_2a_2 + ... + M_ia_i = \sum_{i=1}^{i} M_ia_i .$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Nếu tính $\overline{M}$ trung bình theo phần khối lượng, tức là:

$$a_i = f_i = \frac{\text{Khối lượng các phân tử có phân tử lượng } M_i}{\text{Khối lượng tất cả các phân tử}} = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i},$$

trong đó: N_i – Số lượng các phân tử với khối lượng M_i:

Ta có: $\overline{M_w} = \sum_{i}^{i} M_i f_i$.

Giá trị khối lượng phân tử tính theo cách này gọi là khối lượng phân tử trung bình khối.

Nếu tính trung bình theo phần số lượng phân tử, tức là:

$a_i = n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$, ta sẽ có:

$$\overline{M}_n = \sum_{1}^{i} M_i . n_i .$$

$\overline{M}_n$ được gọi là khối lượng phân tử trung bình số.

$\overline{M}_n$ có thể được xác định theo phần khối lượng như sau:

$$\overline{M}_n = \sum_{1}^{i} M_i . n_i = \frac{\sum_{1}^{i} M_i . N_i}{\sum_{1}^{i} N_i} = \frac{1}{\dfrac{\sum^{i} N_i}{\sum^{i} M_i N_i}}$$

$$= \frac{1}{\dfrac{M_1}{M_1}\dfrac{N_1}{\sum^{i} M_i . N_i} + \dfrac{M_2}{M_2}\dfrac{N_2}{\sum^{i} M_i N_i} + \ldots\ldots + \dfrac{M_i}{M_i}\dfrac{N_i}{\sum^{i} M_i N_i}}$$

$$= \frac{1}{\dfrac{f_1}{M_1} + \dfrac{f_2}{M_2} + \ldots\ldots + \dfrac{f_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum_{1}^{i} \dfrac{f_i}{M_i}}.$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đối với một hỗn hợp polyme đồng đẳng, giá trị $\overline{M}_w$ và $\overline{M}_n$ không trùng nhau. Ví dụ, một polyme có 10 phân đoạn bằng nhau với khối lượng phân tử từng phân đoạn là 10.000, 20.000, 30.000, ..., 100.000. Khi đó:

$$\overline{M}_w = 0,1\ (10.000 + 20.000 + \ldots + 100.000) = 55.000$$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{0,1\left(\frac{1}{10.000} + \frac{1}{20.000} + \cdots + \frac{1}{100.000}\right)} = 34.000$$

Nhận thấy $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ và chỉ đối với polyme đồng đều có $f = 1$ và $M_1 = M_2 = \ldots\ldots = M_i$ mới có $\overline{M}_w = \overline{M}_n$. Thực vậy, trong khối lượng phân tử trung bình khối, phần của mỗi phân đoạn tỷ lệ với khối lượng của phân đoạn đó. Khi khối lượng của chúng bằng nhau thì phần của chúng trong $\overline{M}_w$ cũng bằng nhau. Trong khi đó, số lượng các phân tử trong mỗi phân đoạn lại khác nhau: trong phân đoạn có khối lượng phân tử thấp nhất số phân tử sẽ nhiều nhất và ngược lại. Mà trong $\overline{M}_n$ phần của mỗi phân đoạn sẽ được xác định bởi số lượng phân tử trong phân đoạn đó, do đó $\overline{M}_n$ sẽ được xác định phần lớn bởi các phân đoạn có khối lượng phân tử thấp. Từ đó ta thấy tỷ lệ $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ có thể sử dụng như một tiêu chuẩn đánh giá độ đa phân tán của hợp chất cao phân tử: tỷ số này càng lớn thì sự khác biệt về khối lượng và kích thước của các phân tử trong polyme càng lớn và ngược lại.

2.5.1. Xác định khối lượng phân tử polyme theo áp suất thẩm thấu của dung dịch

Sự sai lệch của dung dịch polyme so với định luật Vant Hoff có liên quan tới các tương tác polyme – dung môi, polyme – polyme và độ mềm dẻo của đại phân tử. Vì vậy, để xác định khối lượng phân tử polyme theo giá trị áp suất thẩm thấu của chúng người ta áp dụng công thức:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \ldots\right).$$

Trong dung dịch loãng, các giá trị c^2, c^3 rất nhỏ có thể bỏ qua, do đó:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\frac{\pi}{c} \approx RT(A_1 + A_2 c).$$

Trong hệ toạ độ $\frac{\pi}{c} - c$ đây là một đường thẳng. Đường thẳng này cắt trục tung tại điểm có tung độ bằng RT/M (khi ngoại suy $c \to 0$, phương trình trên biến thành định luật Vant Hoff). Từ đó có thể tính được M.

Áp suất thẩm thấu có thể được xác định bằng các loại osmomet khác nhau.

Theo phương pháp áp suất thẩm thấu người ta xác định được khối lượng phân tử trung bình số. Thực vậy, ta biết rằng áp suất thẩm thấu của hỗn hợp bằng tổng các áp suất thẩm thấu của từng cấu tử trong hỗn hợp đó.

$$\pi = \frac{RT}{\overline{M}} \cdot c = \sum_1^i \pi_i = RT \sum_1^i \frac{c_i}{M_i}.$$

Suy ra: $\overline{M} = \dfrac{c}{\sum_1^i \dfrac{c_i}{M_i}}$.

Nhưng vì nồng độ c tỷ lệ với $N_i M_i$ nên biểu thức trên có thể viết như sau:

$$\overline{M} = \frac{\sum_1^i N_i M_i}{\sum_1^i \dfrac{N_i . M_i}{M_i}} = \frac{\sum_1^i N_i M_i}{\sum_1^i N_i} = \overline{M}_n.$$

Biểu thức này cho thấy giá trị khối lượng phân tử tìm được theo áp suất thẩm thấu của dung dịch là giá trị trung bình số.

Phương pháp đo áp suất thẩm thấu có thể dùng để xác định khối lượng phân tử trong khoảng 3000 – 500.000. Với những giá trị nhỏ hơn có khả năng khuếch tán một phần các phân tử polyme qua màng bán thấm, còn với những khối lượng phân tử quá lớn, áp suất thẩm thấu rất nhỏ đến mức không thể đo chính xác.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

2.5.2. Xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp tán xạ ánh sáng

Khi chiếu một tia ánh sáng lên một hạt có kích thước xấp xỉ 0,1 bước sóng ánh sáng thì bên cạnh sự phản xạ còn quan sát thấy sự tán xạ ánh sáng.

Nguyên nhân của sự tán xạ ánh sáng là do trường điện từ thay đổi của sóng ánh sáng đã gây ra sự dao động của các điện tử trong phân tử của hạt, sự cảm ứng lưỡng cực – dipol (tăng và giảm đều đặn khoảng cách giữa các điện tích). Các hiện tượng này đã gây nên bức xạ thứ cấp truyền đi mọi hướng. Hạt càng lớn thì các dipol xuất hiện càng nhiều trong đó; mặt khác độ phân cực càng cao thì cảm ứng dipol càng dễ xảy ra. Vì vậy, nếu số lượng và kích thước các hạt càng lớn, hoặc hệ số khúc xạ (phụ thuộc vào độ phân cực) càng cao thì cường độ ánh sáng tán xạ càng lớn. Khi các hạt (hoặc phân tử) ở gần nhau (như trong chất rắn và chất lỏng) thì ánh sáng tán xạ từ một phần tử có thể giao thoa với ánh sáng tán xạ từ một phần tử khác và kết quả là triệt tiêu sự tán xạ ánh sáng. Trong các dung dịch (kể cả dung dịch polyme) bao giờ cũng có sự không đồng nhất về nồng độ xuất hiện ngẫu nhiên, có sự thay đổi nồng độ liên tục trong một thể tích rất nhỏ trong khi giá trị trung bình của nồng độ không thay đổi. Chính sự không đồng nhất vi thể về nồng độ đã cản trở sự triệt tiêu nhau trong quá trình giao thoa và xác định sự tán xạ ánh sáng quan sát được.

Do sự tán xạ, ánh sáng qua dung dịch bị yếu đi theo định luật:

$$I = I_0 e^{-\tau x},$$

trong đó: I_0 và I – Cường độ ánh sáng trước và sau khi đi qua đoạn đường x trong dung dịch.

τ – Hệ số hấp thụ.

Đối với các dung dịch polyme loãng, Debai đã thiết lập được công thức sau cho hệ số τ:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dc},$$

trong đó: H là hằng số: $H = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{n_0^2}{N_A \cdot \lambda^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$.

(Trong biểu thức của H có $\pi = 3,1416\ldots$)

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

c – Nồng độ dung dịch

n_0, n – Hệ số khúc xạ của dung môi và dung dịch

π – Áp suất thẩm thấu

N_A – Số Avôgadro

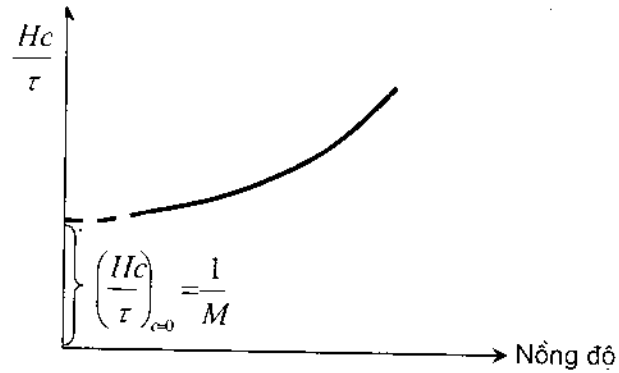
λ – Bước sóng ánh sáng.

Nếu đưa giá trị $\pi = \frac{RT}{M} \cdot c + A_2 c^2$ vào biểu thức trên ta có:

$$\frac{d\pi}{dc} = \frac{RT}{M} + 2A_2.c \text{ và } \frac{H.c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2A_2.c}{RT}.$$

Để xác định khối lượng phân tử bằng thực nghiệm, ta ngoại suy đồ thị $\frac{H.c}{\tau} - c$ đến $c = 0$ (Hình 2.9) và tìm đại lượng $\left(\frac{H.c}{\tau}\right)_{c=0} = \frac{1}{M}$.

Đại lượng τ (gọi là độ đục) thường được xác định bằng đục kế cho một số dung dịch loãng có nồng độ khác nhau; hệ số khúc xạ xác định ở cùng một bước sóng với tán xạ ánh sáng. Bằng phương pháp này ta có thể xác định khối lượng phân tử vượt quá 10.000.



Hình 2.9. *Xác định khối lượng phân tử polyme theo sự phụ thuộc của tán xạ ánh sáng vào nồng độ.*

Nếu polyme có độ đa phân tán thì mỗi phân đoạn (khi vô cùng loãng) đều thoả mãn điều kiện $\tau_i = H.c_i.M_i$, còn toàn bộ dung dịch có $\tau = H.c.\overline{M}$.

Hệ số hấp thụ của dung dịch nhiều chất bằng tổng hệ số hấp thụ của từng chất trong đó, nghĩa là:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\tau = \sum_{1}^{i} \tau_i .$$

Hay $Hc\overline{M} = \sum_{1}^{i} Hc_i M_i$

Ta có: $\overline{M} = \sum_{1}^{i} \frac{c_i}{c} \cdot M_i = \sum_{1}^{i} f_i . M_i = \overline{M}_w$

f_i: Phần khối lượng của cấu tử i.

Như vậy, khối lượng phân tử tìm được bằng phương pháp tán xạ ánh sáng là khối lượng trung bình khối.

2.5.3. Xác định khối lượng phân tử bằng cách đo độ nhớt

Độ nhớt của dung dịch polyme η đương nhiên lớn hơn độ nhớt của dung môi η_0. Vì vậy, độ nhớt tương đối của dung dịch polyme là:

$$\eta_{td} = \frac{\eta}{\eta_0} .$$

Einstein đã đưa ra phương trình cho độ nhớt của hệ phân tán hai cấu tử:

$$\eta_{td} = 1 + k\varphi,$$

trong đó: k – Hằng số

φ – Tỷ lệ thể tích chất phân tán so với thể tích chung của hệ thống.

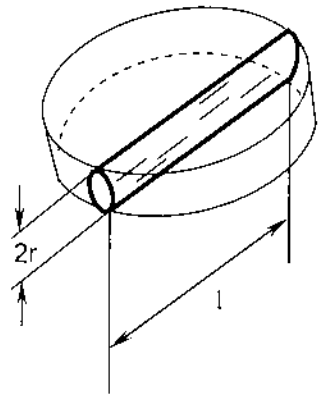
Phương trình trên có thể viết dưới dạng:

$$\eta_{td} - 1 = k\varphi = \eta_r$$

$\eta_r = \eta_{td} - 1$ gọi là độ nhớt riêng.

Phương trình Einstein cho những kết quả tốt đối với các hạt hình cầu của các dung dịch thật và dung dịch keo, nhưng lại không phù hợp với kết quả thực nghiệm trong trường hợp dung dịch các chất có phân tử duỗi dài.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 2.10. *Vùng hoạt động của đại phân tử.*

Staudingher đã giả định rằng các đại phân tử trong dung dịch có dạng thẳng cứng và đề xuất rằng độ nhớt riêng được xác định không phải bởi thể tích thật của phân tử mà bởi thể tích hiệu dụng của nó, $\left(\frac{l}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot 2r$. Đó là hình trụ có bán kính đáy *l/2* mà phân tử vẽ ra khi quay quanh nó (Hình 2.10). Khi đó:

$$\varphi = \frac{N.\pi.(l/2)^2.2r}{V},$$

trong đó: N – Số phân tử trong dung dịch

V – Thể tích dung dịch.

Thay vào công thức trên $N = \frac{g}{M} \cdot N_A$, trong đó g – khối lượng polyme, M – khối lượng phân tử của nó, N_A – số Avogadrô và để ý rằng $\frac{g}{V} = c$ ta có:

$$\varphi = \frac{g}{V} \cdot \frac{N_A.\pi.(l/2)^2.2r}{M} = \frac{N_A.\pi.l^2 r}{2M} \cdot c.$$

Trong phạm vi một dãy đồng đẳng, thiết diện phân tử như nhau ($\pi.r^2 = const$) nên khối lượng phân tử sẽ tăng tỷ lệ với độ dài của nó, tức là $l = k'.M$. Như vậy:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\varphi = \frac{N_A}{2} \cdot \pi \cdot r\left(k'\right)^2 \cdot \frac{M^2}{M} \cdot c = k''.c.M,$$

trong đó: $k'' = \dfrac{N_A \cdot \pi\ r\ k'^2}{2}$

Thay giá trị φ vào phương trình Einstein được phương trình Staudingher:

$$\eta_r = kk''M.c = K_m.M.c \qquad (K_m = k.k'')$$

Phương trình Staudinger có thể viết lại dưới dạng:

$$\frac{\eta_r}{c} = K_m.M.$$

Đại lượng η_r/c gọi là độ nhớt dẫn xuất $\left(\eta_{der.}\right)$ không thể phụ thuộc vào nồng độ, và trong hệ toạ độ $\eta_r/c - c$ đồ thị của phương trình Staudinger phải là đường thẳng song song với trục hoành. Trên thực tế η_{der} vẫn phụ thuộc vào nồng độ, vì vậy người ta thường xác định η_{der} cho một vài nồng độ rồi ngoại suy đồ thị tới $c = 0$ để tìm độ nhớt đặc trưng:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_C}{c}\right)_{c \to 0} = K_m.M$$

Từ độ nhớt đặc trưng này mới xác định khối lượng phân tử.

Giả thiết của Staudinger về dạng duỗi thẳng của đại phân tử trong dung dịch chỉ đúng với các mạch cứng. Các đại phân tử mềm dẻo thường cuộn lại trong dung dịch, và ma sát nội (độ nhớt) phụ thuộc rất lớn vào hình dạng các cuộn này. Vì vậy, dù thay độ nhớt dẫn suất bằng độ nhớt đặc trưng (có nghĩa là dung dịch được pha rất loãng đến mức các đại phân tử không tương tác với nhau) cũng không thể tính chính xác khối lượng phân tử của bất kỳ polyme nào.

Trên thực tế người ta sử dụng phương trình Staudinger tổng quát:

$$[\eta] = K_m.M^a,$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

trong đó: a – Hằng số tính đến mức độ cuộn lại của các đại phân tử trong dung dịch

K_m – Hằng số đặc trưng cho từng dãy đồng đẳng polyme và dung môi.

Với những đại phân tử cứng, như những thanh thẳng, có $a = 1$. Với những đại phân tử mềm dẻo có dạng gần với hình cầu thì $a = 0,5$. Kết quả các nghiên cứu chi tiết cho thấy các polyme dạng cao su có $a \approx 0,64 \div 0,67$, còn các phân tử xenlulo cứng hơn có $a \approx 0,81$. Phân tử nitroxenlulo cứng hơn nữa nên dung dung dịch của nó trong axeton có $a \approx 1$. Khi khối lượng phân tử giảm xuống, khả năng cuộn lại của đại phân tử giảm đi, do đó giá trị a tiến dần tới 1.

Định luật của độ nhớt xét trên đây chỉ áp dụng được với các polyme mạch thẳng. Khi trong đại phân tử xuất hiện mạch nhánh thì sự phụ thuộc của độ nhớt vào khối lượng phân tử cũng thay đổi.

Để sử dụng được phương trình Staudinger tổng quát cần biết các hằng số a và K_m. Muốn vậy người ta xác định khối lượng phân tử của các đồng đẳng polyme bằng một phương pháp nào đó khác và đo độ nhớt dung dịch của các polyme này. Sự phụ thuộc của $[\eta]$ vào M thường được biểu diễn ở dạng loga:

$$\lg[\eta] = \lg K_m + a \lg M,$$

K_m được xác định theo đoạn thẳng cắt trên trục tung, còn a – theo tang góc nghiêng của đường thẳng $\lg[\eta] - \lg M$.

Cần lưu ý rằng các giá trị khối lượng phân tử xác định được theo phương pháp đo độ nhớt không phải luôn luôn chính xác. Đó là vì độ nhớt của dung dịch polyme loãng chỉ xác định bởi kích thước phân tử trong dung dịch – mà kích thước và khối lượng phân tử hoàn toàn không phải là một. Với cùng một khối lượng phân tử, phân tử có thể là mạch thẳng, cũng có thể có mạch nhánh. Nếu các hằng số K_m và a được xác định cho một polyme với một mức độ phân nhánh và sau đó được sử dụng để tìm khối lượng phân tử cho polyme có độ phân nhánh khác thì kết quả tìm được có thể không đúng.

Đối với dung dịch polyme đa phân tán vô cùng loãng có thể viết:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\eta_{r,i} = KM_i^a.c_i$$

và độ nhớt riêng của toàn dung dịch sẽ là tổng các độ nhớt riêng của dung dịch từng cấu tử:

$$\eta_r = \sum_i \eta_{r,i},$$

từ đó $K\overline{M}^a.c = \sum_i K.M_i c_i \Rightarrow \overline{M} = \left(\sum_i M_i^a.\frac{c_i}{c}\right)^{1/a} = \left(\sum_i f_i M_i^a\right)^{1/a}$.

Như vậy khối lượng phân tử xác định theo độ nhớt nói chung không trùng với cả khối lượng phân tử trung bình số lẫn trung bình khối, mặc dù với $a = 1$ nó bằng khối lượng phân tử trung bình khối. Do với đa số các polyme $a = 0,5 \div 1$ nên khối lượng phân tử trung bình xác định theo độ nhớt sẽ là trung gian giữa $\overline{M}_w$ và $\overline{M}_n$ và gần với $\overline{M}_w$ hơn.

2.5.4. Xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp li tâm siêu tốc

Phương pháp li tâm siêu tốc dựa trên sự xác định tốc độ lắng của các đại phân tử trong dung dịch dưới tác dụng của các lực hướng tâm rất lớn trong máy li tâm siêu tốc. Khi đó khối lượng phân tử được xác định theo công thức:

$$M = \frac{RTS}{D\left(1 - \overline{V}.d_0\right)},$$

trong đó: S – Hằng số lắng

$\overline{V}$ – Thể tích riêng phần của polyme trong dung dịch

d_0 – Mật độ dung môi

D – Hệ số khuếch tán

Trong quá trình lắng của các đại phân tử hệ số khúc xạ hoặc hấp thụ ánh sáng của dung dịch thay đổi theo chiều cao và được ghi lại trên màn hình hoặc kính ảnh. Qua đó, người ta xác định tốc độ lắng, hằng số S và tính được M khi đã biết hệ số khuếch tán.

Phương pháp li tâm siêu tốc không những cho phép xác định khối lượng phân tử mà còn xác định trực tiếp độ phân tán của polyme. Ở những

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

polyme đa phân tán mặt phân cách của lớp lắng kém rõ ràng hơn vì các đại phân tử với kích thước và khối lượng khác nhau có tốc độ lắng khác nhau.

Phương pháp này cho phép xác định khối lượng phân tử trong khoảng từ 50 đến 5.10^7 với độ chính xác 5%.

Ngoài các phương pháp trên còn có phương pháp khuếch tán dựa trên việc đo hệ số khuếch tán các đại phân tử trong dung dịch.

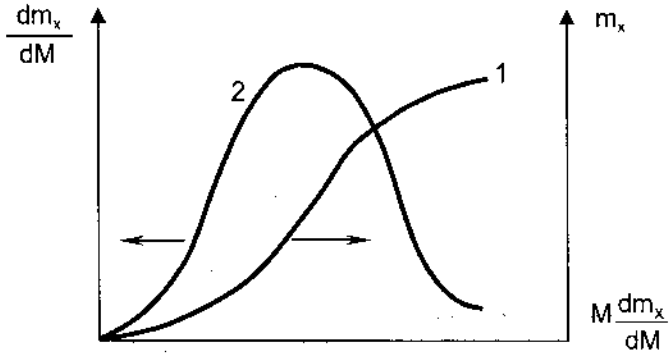
Trên thực tế còn có thể dùng phương pháp hoá học để xác định khối lượng phân tử – bằng cách xác định nồng độ nhóm chức ở cuối mạch. Nhưng khi khối lượng phân tử tăng dần thì nồng độ các nhóm chức này giảm xuống và cuối cùng trở nên nhỏ đến mức không thể xác định với độ chính xác cần thiết. Vì vậy, phương pháp này không thể áp dụng để xác định những giá trị khối lượng phân tử lớn hơn 25.000 – 30.000.

2.5.5. Tách các polyme thành các phân đoạn và đường phân bố theo khối lượng phân tử

Việc làm rõ đặc trưng phân bố của polyme theo khối lượng phân tử và tách polyme thành các phân đoạn có ý nghĩa thực tế rất lớn vì nhiều tính chất cơ lý của polyme phụ thuộc vào độ đa phân tán của chúng.

Đa số các phương pháp tách phân đoạn dựa trên sự giảm tốc độ hoà tan khi khối lượng phân tử tăng. Có nhiều cách tách đoạn: làm lạnh dần dần dung dịch; làm lắng polyme bằng cách thêm từ từ một lượng chất làm lắng vào dung dịch; làm bay hơi từ từ dung môi; phương pháp sắc ký v.v... Sau khi tách polyme thành từng phân đoạn người ta xác định khối lượng phân tử của chúng và xây dựng đường phân bố theo khối lượng phân tử. Đường phân bố có thể là tích phân hoặc vi phân (Hình 2.11). Trong trường hợp thứ nhất, trên trục hoành là khối lượng phân tử (hoặc đại lượng tỷ lệ với nó) còn trục tung là phần tổng hợp của polyme bao gồm các đại phân tử với khối lượng phân tử từ giá trị nhỏ nhất đến giá trị được xét (Hình 2.11, đường 1). Đường vi phân cho biết sự phụ thuộc của phần polyme với khối lượng phân tử xác định vào chính khối lượng phân tử đó (Hình 2.11, đường 2). Đường vi phân có thể vẽ được bằng cách lấy đạo hàm đồ thị đường tích phân. Khi xác định khối lượng phân tử của polyme đa phân tán bằng các phương pháp khuếch tán hoặc li tâm siêu tốc các đường cong trên có thể thu được trực tiếp trong quá trình thực nghiệm.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 2.11. *Đường cong phân bố theo khối lượng phân tử*

1. Đường tích phân; 2. Đường vi phân; m_x – Phần khối lượng của đoạn x.

Các kết quả tương tự cũng thu được bằng phương pháp chuẩn độ. Căn cứ vào sự vẩn đục của dung dịch khi nhỏ chất làm lắng vào mà dự đoán về số lượng phân đoạn. Mặc dù đường cong phân bố vẽ được bằng cách này không cho phép đánh giá trực tiếp khối lượng phân tử của các phân đoạn nhưng nó cũng đánh giá được mức độ đa phân tán của polyme.

2.5.6. Các phương pháp xác định hình dạng đại phân tử

Hình dạng đại phân tử phụ thuộc vào mức độ cuộn lại của chúng. Độ cuộn này lại do chuyển động động học bên trong phân tử, cấu trúc của bản thân phân tử (độ phân nhánh, liên kết giữa các mắt xích), các tác động bên ngoài và một số yếu tố khác gây nên. Kích thước của cuộn phân tử có thể đặc trưng bởi bình phương khoảng cách trung bình giữa hai đầu mút của mạch (h^2), bình phương bán kính thuỷ động học của cuộn (r^2, với r là khoảng cách trung bình từ một mắt xích bất kỳ đến trọng tâm của cuộn phân tử) hoặc theo mức độ không đối xứng của cuộn phân tử.

Việc đánh giá hình dạng đại phân tử chỉ được tiến hành trong điều kiện không có tương tác giữa các phân tử. Điều này chỉ được thoả mãn khi dung dịch polyme rất loãng. Nhưng do tương tác giữa polyme và dung môi có thể ảnh hưởng đến hình dạng cuộn phân tử nên khi xác định người ta dùng các dung môi "xấu" nhất hoặc tiến hành đo ở nhiệt độ Flory θ .Trong những điều kiện như vậy có thể xem rằng đại lượng bán kính thuỷ động học trung bình không phụ thuộc vào dung môi và chỉ xác định bởi các tương tác nội phân tử. Khi đó có phương trình:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\bar{r}^2 = \left(\frac{[\eta]_\theta . M}{\phi}\right)^{2/3},$$

trong đó: $[\eta]_\theta$ – Độ nhớt ở nhiệt độ Flory θ

ϕ – Hằng số cho mọi polyme.

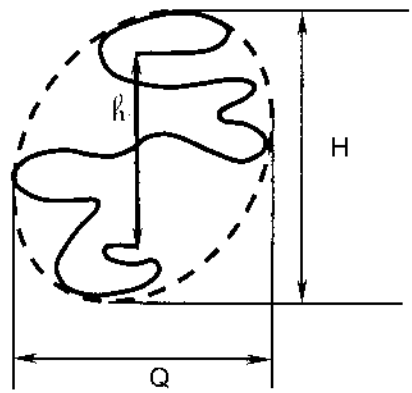
Phương trình trên áp dụng được cho nhiều dung dịch polyme (polystyren, polyizobutylen, polydimetylsiloxan v.v...) với khoảng khối lượng phân tử khá rộng.

Nếu các đại phân tử nằm trong một dung môi có tương tác đủ mạnh với các mắt xích trong mạch thì dường như các cuộn phân tử trương lên trong dung môi này và bán kính thuỷ động học trung bình $\bar{r}$ sẽ tăng lên. Khi đó người ta đưa vào một thừa số α tính đến sự trương của cuộn:

$$\alpha^2 = \bar{r}^2 / \bar{r}_0^2,$$

$\bar{r}_0$, $\bar{r}$ – Bán kính thuỷ động học của cuộn trong dung dịch không có và có tương tác giữa dung môi và polyme.

Đối với một đại phân tử hoàn toàn mềm dẻo và dung môi "kém" thì $r/r_0 = 1$. Đối với dung dịch polyizobutylen trong xyclohexan (dung môi "tốt") ta có $\alpha = 1{,}5$, còn với các phân tử trybutyrat xenlulo cứng rắn trong metyletylxeton tỷ số này là 3,5. Như vậy, đại lượng α tính đến đặc tính tương tác giữa polyme và dung môi và có liên quan đến hệ số thứ hai A_2 và hằng số Huggin.



Hình 2.12. *Sơ đồ biểu diễn cuộn phân tử trong dung dịch*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Hình dạng cuộn đại phân tử trong dung dịch có thể đánh giá bằng cách khác. Người ta xét cuộn phân tử như một elipxoit tròn xoay có các trục chính là H và Q (Hình 2.12). Hình dạng đại phân tử trong dung dịch được đánh giá qua tỷ số H/Q. Đại lượng này được đo bằng cách đánh giá khúc xạ kép trong dòng ánh sáng xuất hiện khi các phân tử không đối xứng định hướng lại trong dòng chuyển động của dung dịch. Muốn vậy người ta đặt dung dịch vào giữa hai hình trụ không đồng trục trong đó một bình quay và một bình cố định. Khi quay, bình thứ nhất tạo nên chuyển động điều hoà của dung dịch, các phân tử không đối xứng định hướng lại và dung dịch trở nên bất đẳng hướng.

Chiếu một tia sáng phân cực vào khe hở chứa dung dịch giữa hai bình trụ theo hướng vuông góc với chuyển động và song song với trục bình trụ rồi xác định góc lệch của tia sáng khi ra khỏi dung dịch. Theo góc lệch này sẽ tính được hệ số khúc xạ kép và góc định hướng của phân tử trong dung dịch ψ. Góc ψ không những phụ thuộc vào gradient tốc độ trong dung dịch mà còn được xác định bởi hệ số khuếch tán quay D_r.

Khi biết D_r có thể tính tỷ số H/Q theo công thức:

$$D_r = \frac{3RT}{16\pi.N_A.\eta.H^3} \cdot \left(2\ln 2\frac{H}{Q} - 1\right).$$

Dưới đây là giá trị H/Q của một số polyme xác định theo phương pháp đo hệ số khúc xạ kép.

Polyme	***H/Q***
Polydimetylsiloxan	1,9
Polyizobutylen	2,4
Polystyren	2,5
Polymetylmetacryclat	2,8
Etylxenlulo	23
Nitroxelulo	40

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Ngoài phương pháp khúc xạ kép, mức độ không đối xứng của phân tử polyme có thể được đánh giá bằng phương pháp tán xạ ánh sáng, hoặc theo sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào hướng (đối với các polyme có khả năng tạo hợp chất với chất màu huỳnh quang), hoặc theo kết quả đo momen lưỡng cực. Tuy nhiên, các phương pháp kể trên chỉ đánh giá gián tiếp hình dạng đại phân tử. Vấn đề đánh giá trực tiếp có thể giải quyết bằng kỹ thuật hiển vi điện tử.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Chương III

TÍNH CHẤT KẾT DÍNH VÀ ĐỘ BỀN LIÊN KẾT DÁN CỦA POLYME

3.1. CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA SỰ KẾT DÍNH

3.1.1. Sơ lược các lý thuyết về kết dính

Sự kết dính được hiểu là liên kết phân tử giữa các bề mặt tiếp xúc nhau của các vật thể khác loại. Nói rộng hơn, sự kết dính chính là hiện tượng kết cấu với nhau của các vật liệu khác nhau. Trong phần này, sự kết dính được xét với chất kết dính là polyme (keo) với các vật liệu nền khác nhau.

Sự khác biệt về tính chất cơ học của keo và chất nền dẫn đến sự xuất hiện các ứng suất bổ sung trên bề mặt phân chia pha, từ đó có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền liên kết.

Đối với các hệ polyme dị thể (polyme có độn, sơn, keo) yếu tố quan trọng nhất xác định độ tin cậy của hệ thống chính là độ bền và sự ổn định của các tiếp xúc giữa các cấu tử (polyme và nền). Để có thể điều chỉnh tính chất bền và các tính chất khác của liên kết dán (liên kết dán dưới đây được hiểu là liên kết giữa keo – polyme và nền – vật thể khác có thể là polyme hoặc không phải polyme) cần có những khái niệm cơ bản về các hiện tượng xảy ra khi hình thành sự kết dính.

Hiện nay các lý thuyết kết dính có khá nhiều, trong đó phổ biến nhất là các thuyết phân tử (hấp phụ), thuyết điện, thuyết khuếch tán, thuyết hoá học, thuyết lưu biến. Chi tiết về các thuyết này có thể đọc trong một số tài liệu (Nguyễn Hữu Niếu, Trần Vĩnh Diệu, Hoá lý Polyme, NXB Đại học

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

quốc gia TP HCM, 2004). Dưới đây chỉ trình bày tóm tắt nội dung các thuyết trên.

Cơ sở của thuyết phân tử (hấp phụ) là khái niệm về tương tác phân tử giữa polyme và nền với điều kiện là chúng có những nhóm chức có khả năng tương tác với nhau. Quá trình hình thành kết dính xảy ra trong 2 giai đoạn: các phân tử polyme chuyển đến bề mặt nền và khi khoảng cách giữa chúng nhỏ hơn 0,5nm thì bắt đầu xuất hiện tương tác giữa các phân tử. Quá trình này tiếp tục cho đến khi thiết lập cân bằng hấp phụ. Minh chứng cho thuyết này là sự phụ thuộc của độ bền liên kết vào số lượng và loại nhóm chức có trong hệ thống.

Thuyết điện về kết dính cho rằng có một lớp điện tích kép được hình thành khi tiếp xúc hai lớp vật liệu khác loại. Theo thuyết này, liên kết của hai vật thể được coi là một tụ điện với 2 bản cực khác dấu và hút nhau. Nếu tách hai bản cực thì tụ điện sẽ phóng điện và quan sát thấy sự phóng điện tử. Tuy nhiên, hiện vẫn chưa chứng minh được sự đồng nhất giữa hai bề mặt tích điện của liên kết bị phá huỷ với hai bề mặt trung hoà ban đầu, vì điện tích chỉ xuất hiện sau khi hai bề mặt tiếp xúc với nhau.

Theo thuyết khuếch tán, độ bền của liên kết được quyết định bởi sự khuếch tán vào nhau của các polyme (hoặc các vật liệu khác) qua bề mặt phân chia pha. Khi đó các yếu tố như thời gian khuếch tán, nhiệt độ, độ nhớt, khối lượng phân tử của các cấu tử v.v... sẽ ảnh hưởng đến độ bền.. Tuy vậy, không thể sử dụng thuyết này để tính toán độ bền liên kết dựa trên các dữ liệu về tính chất ban đầu của các cấu tử. Nhìn chung, thuyết này không giải thích được sự kết dính của các vật liệu không có khả năng khuếch tán vào nhau, ví dụ kim loại hoặc thuỷ tinh.

Thuyết hoá học lại cho rằng để có được liên kết bền vững, các vật liệu khi tiếp xúc với nhau phải có tương tác với sự hình thành các liên kết hoá học qua bề mặt phân chia pha. Mặc dù các liên kết hoá học như vậy có khả năng được hình thành nhưng nhìn chung sự kết dính thường xảy ra trong các điều kiện rất khó, thậm chí không thể xuất hiện liên kết hoá học. Và nếu quả thật phản ứng hóa học có xảy ra thì cũng không thể khẳng định nó chỉ xảy ra trên bề mặt vật liệu cũng như không thể nói được mức độ ảnh hưởng của các phản ứng này đến độ bền liên kết.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Thuyết lưu biến có cách tiếp cận khác về kết dính. Theo thuyết này, dù bản chất của sự kết dính trên bề mặt tiếp xúc hai vật liệu là gì đi nữa thì độ bền liên kết vẫn được quyết định bởi tính chất cơ lý và lưu biến của các vật liệu tạo nên liên kết. Khi nghiên cứu liên kết keo dán đã xác định được rằng sự phá huỷ liên kết không xảy ra trên bề mặt phân chia pha, mà là phá huỷ kết dính nội (xem 3.2.1). Tuy nhiên, thuyết này lại không đề cập đến vấn đề chủ yếu, đó là liên kết được hình thành bởi cái gì, cũng như các loại lực liên kết (Van der Waal, lực phân tán v.v...) có ảnh hưởng đến độ bền liên kết ra sao.

Cần thấy rằng mặc dù có những bước tiến lớn trong nghiên cứu về kết dính nhưng tới nay vẫn chưa thể khẳng định rằng cơ chế kết dính đã rõ ràng. Nguyên nhân chủ yếu của điều này là bản thân các lý thuyết về kết dính nêu trên cũng có sự biến đổi rất lớn. Có thể thấy rõ sự xích lại gần nhau của các thuyết về một số vấn đề cơ bản, trước hết là về sự đánh giá tương tác kết dính (hoặc độ bền kết dính) và vai trò của các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền. Ảnh hưởng của các yếu tố như năng lượng gây biến dạng nền và chất kết dính, độ bền kết dính nội, ứng suất dư và phân bố ứng suất trong liên kết v.v... đã được thừa nhận rộng rãi.

Khi đánh giá ảnh hưởng của các nhóm chức của chất kết dính đến tương tác giữa nó và nền, cần lưu ý rằng lúc đó các tính chất nội tại của chất kết dính (keo) cũng có thể thay đổi, trước hết là tính chất biến dạng. Do polyme trong liên kết luôn luôn ở trạng thái có ứng suất, độ bền của nó sẽ bị ảnh hưởng mà không phụ thuộc vào đặc tính của sự phá huỷ (xem 3.2.1).

Sự thay đổi tốc độ tác dụng lực sẽ làm thay đổi đáng kể độ bền cũng như hình thức phá huỷ của liên kết dán. Để có thể tính đến các yếu tố này cần xuất phát từ quan điểm của cơ học chất rắn. Tuy nhiên, cách tiếp cận như vậy thường là định tính hoặc có tính mô phỏng, do đó không thể coi là đủ. Chỉ khi nào hiểu rõ cơ chế tương tác keo – nền mới có thể điều chỉnh và thay đổi các tính chất cơ – lý của liên kết dán theo hướng mong muốn.

Kết quả phát triển của thuyết điện đã dẫn đến sự xuất hiện thuyết điện tử. Theo thuyết này, sự hình thành lớp điện tích kép chính là kết quả của việc dịch chuyển các điện tử qua bề mặt phân chia pha chất kết dính – nền, trong đó polyme (chính xác hơn là các nhóm chức của nó) đóng vai trò chất cho (donor) hoặc nhận (acceptor) điện tử. Tương tác cho – nhận này sẽ làm xuất

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

hiện các liên kết có độ bền khác nhau trên bề mặt phân chia pha. Có thể nói một cách gần đúng là độ bền của các vật thể nói chung, liên kết dán nói riêng, được xác định bởi tương tác giữa các điện tử. Về mặt này thuyết điện tử đã gần với thuyết phân tử.

Thuyết khuếch tán ít bị biến đổi nhất trong các lý thuyết về kết dính. Hiện tượng kết dính các polyme tương hợp và ở trạng thái mềm cao được giải thích dễ dàng bởi sự khuếch tán các phân tử polyme hoặc các đoạn của chúng qua bề mặt phân chia pha. Tuy nhiên, dùng thuyết này rất khó giải thích sự kết dính của thuỷ tinh, kim loại v.v... vì sự khuếch tán các vật liệu này hầu như không xảy ra.

Mọi bề mặt vật liệu đều đặc trưng bởi mức độ gồ ghề vi mô nhất định. Khả năng của keo điền đầy các điểm lồi lõm này được xác định không những bởi sự thấm ướt mà cả bởi các tính chất lưu biến của keo. Đây chính là cơ sở của thuyết vi lưu biến, trong đó chủ yếu tính đến tương tác giữa các phân tử.

Thuyết phân tử (hấp phụ) lại dựa chủ yếu vào sự tương tác giữa các phân tử keo và chất nền. Tuy vậy, mức độ tương tác này có thể thay đổi rất lớn tuỳ thuộc vào điều kiện hình thành liên kết.

Cần rất thận trọng với những lập luận khẳng định rằng để có những liên kết dán đủ bền chỉ cần hình thành các liên kết hoá học (hoặc chỉ cần các liên kết giữa các phân tử) giữa keo và nền. Dĩ nhiên trong bất kỳ một liên kết dán nào cũng có thể xuất hiện các liên kết hoá học nào đó giữa keo và vật liệu được dán. Tuy vậy, không có gì chứng minh rằng chỉ các liên kết hoá học này tạo ra độ bền liên kết. Trong một hệ thống thực tế, bên cạnh các liên kết hoá học thường đồng thời xuất hiện các liên kết vật lý như liên kết hydro, liên kết Van der Waal v.v... Về mặt năng lượng, từng liên kết này yếu hơn liên kết hoá học nhưng số lượng của chúng lại hơn hẳn do chúng dễ hình thành hơn. Kết quả là tổng năng lượng các liên kết vật lý (năng lượng thấp nhưng số lượng lớn) có thể lại lớn hơn so với các liên kết hoá học (năng lượng lớn nhưng số lượng nhỏ). Ngoài ra cần đặc biệt lưu ý các liên kết cho–nhận vì năng lượng của loại liên kết này nằm ở khoảng giữa liên kết hoá học và liên kết vật lý.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Như vậy vấn đề là ở chỗ tách bạch được phần đóng góp của các yếu tố hoá học và vật lý vào độ bền liên kết dán. Điều này rất phức tạp và nhiều khi không thể thực hiện được. Tuy nhiên, với các mục đích thực tế thì thường chỉ cần hình dung một cách định tính ảnh hưởng của các yếu tố này đối với một sản phẩm cụ thể nào đó mà thôi.

3.1.2. Sự hình thành liên kết dán

a) Sự thấm ướt và sức căng bề mặt

Tương quan giữa độ thấm ướt của keo đối với bề mặt nền và độ bền của liên kết dán là một vấn đề phức tạp. Dễ dàng thấy rằng nếu keo không thấm ướt bề mặt nền thì không thể có sự tiếp xúc chặt chẽ giữa chúng và như vậy cũng khó có thể xuất hiện liên kết kết dính. Vì vậy luôn luôn phải quan tâm sao cho độ thấm ướt của keo đối với nền là cao nhất. Trong các liên kết thực tế, do thời gian sống của keo hạn chế nên độ thấm ướt có thể không đạt tới cân bằng sau khi keo đã đóng rắn.

Sự thấm ướt và cùng với nó là khả năng chảy tràn của keo trên bề mặt nền được xác định bởi tương quan năng lượng bề mặt của các vật liệu này. Năng lượng bề mặt là phần năng lượng dôi ra trên lớp bề mặt và là một đặc trưng nhiệt động của vật liệu. Trong bảng 3.1 là giá trị năng lượng bề mặt của một số vật liệu vô cơ.

Bảng 3.1. *Năng lượng bề mặt của một số vật liệu vô cơ.*

Vật liệu	*Năng lượng bề mặt, mJ/m²*	*Vật liệu*	*Năng lượng bề mặt, mJ/m²*
Sắt			
– Trong khí trơ	2000	Oxyt Titan	380
– Trong không khí	800	Korund	1550
Oxyt sắt (III)	400	Thạch anh	780
Nhôm	570	Thuỷ tinh silicat	250
Oxyt nhôm	680		

Trong không khí, các kim loại (trừ một số kim loại quý như Au, Pt) đều được phủ một lớp oxyt và điều đó làm giảm năng lượng bề mặt của chúng. Ngoài ra, trong điều kiện thực tế, các bề mặt vật liệu luôn luôn được

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

phủ một lớp tạp chất nào đó ví dụ hơi nước, khí thải, bụi, sol khí v.v... cản trở sự tiếp xúc keo – nền. Bên cạnh đó, nếu keo (polyme) và nền có cấu trúc phân tử gần nhau, năng lượng bề mặt của chúng cũng gần nhau và điều đó sẽ làm keo khó thấm ướt nền hơn và cản trở sự hình thành liên kết tốt.

Việc xác định năng lượng bề mặt của các polyme rắn khá khó khăn. Có nhiều phương pháp nhưng phổ biến nhất là các phương pháp dựa trên sự thấm ướt, trong đó có phương pháp xác định sức căng bề mặt tới hạn (γ_{th}). Mặc dù còn thiếu các cơ sở lý thuyết chặt chẽ nhưng khá nhiều số liệu chứng minh sự liên quan của γ_{th} với các chỉ tiêu độ bền bám dính của vật liệu. Trong bảng 3.2 là giá trị sức căng bề mặt của một số polyme và olygome. Cần lưu ý là sức căng bề mặt không nhất thiết đồng nhất với năng lượng bề mặt. Thực nghiệm đã chứng minh trong quá trình đóng rắn keo từ epoxy, phenolic hoặc polyuretan cũng như trong quá trình gel hoá gelatin, năng lượng bề mặt tự do tăng mạnh và giá trị của nó vượt xa giá trị sức căng bề mặt. Sự thay đổi năng lượng tự do diễn ra cùng chiều với sự giảm dần các nhóm chức.

Sức căng bề mặt tới hạn γ_{th} là một chỉ số tổng hợp và không nói gì về cơ chế kết dính. Tính quy ước của nó thể hiện ở chỗ các chất lỏng của cùng một dãy đồng đẳng có thể có các giá trị sức căng bề mặt khác nhau trên cùng một polyme. Cần lưu ý là khi nền polyme được định hướng (do biến dạng) thì sự thấm ướt polyme cũng có tính bất đẳng hướng.

Bảng 3.2. *Sức căng bề mặt của một số polyme và olygome.*

Vật liệu	***Sức căng bề mặt, mJ/m²***	***Vật liệu***	***Sức căng bề mặt, mJ/m²***
Olygome epoxy	42 – 46	Keo phenolic	58
Olygome cacbamit	60	Keo phenol–rezorsin	48
Olygome phenolic	68–79	Keo cazein	47
Olygome epoxy + cao su nitril	60	Keo nitroxenlulo	26
Olygome epoxy + dietyltriamin	42	Keo polyvinylaxetat	38

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Giá trị sức căng bề mặt của polyme izotactic và syndiotactic sẽ phải khác nhau.

Khi so sánh số liệu trong bảng 3.1 và 3.2 có thể thấy rằng sức căng bề mặt của polyme nhỏ hơn nhiều so với năng lượng bề mặt của các vật liệu vô cơ. Sự thấm ướt sẽ xảy ra khi năng lượng bề mặt chất rắn γ_r lớn hơn năng lượng bề mặt phân cách rắn – lỏng γ_{r-l}.

Độ thấm ướt sẽ tăng khi nhiệt độ tăng. Điều đặc biệt là sức căng bề mặt của keo (polyme) giảm mạnh hơn so với chất lỏng thấp phân tử. Ví dụ, khi nhiệt độ tăng 10^0C thì sức căng bề mặt của nước giảm 2,5 mJ/m^2 trong khi olygome cacbamit và phenolic giảm 3,5 mJ/m^2. Sự cải thiện mức độ thấm ướt sẽ làm mức độ tiếp xúc keo–nền tăng lên khi nhiệt độ tăng. Đây cũng là một trong những lý do làm độ bền liên kết tăng lên khi dán ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, nhiệt độ tăng làm giảm độ nhớt và nhờ đó góc thấm ướt của polyme nhanh đạt giá trị cân bằng hơn.

Sự phụ thuộc của độ thấm ướt vào thời gian được giải thích bởi hiện tượng trễ do bề mặt gồ ghề, do tương tác nền – keo v.v... V.E. Gul và cộng sự đã chỉ ra rằng điều này gắn liền với vi lưu biến của quá trình hình thành mối dán. Theo ông, quá trình chảy tràn keo trên bề mặt có 3 giai đoạn: polyme chảy trên bề mặt phẳng, sau đó bịt lên các lỗ rỗng và cuối cùng chảy vào các lỗ đó. Tốc độ chảy tràn của polyme được xác định bởi chiều sâu của các lỗ chứ không phải số lượng lỗ trên bề mặt.

Sự biến tính keo và chất nền bằng các chất hoạt động bề mặt có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền liên kết dán. Ví dụ, đưa 0,5 – 3% chất hoạt động bề mặt loại không ion vào keo sẽ làm tăng độ thấm ướt kim loại, do đó độ bền kết dính tăng. Việc xử lý các bề mặt polyme không phân cực (PE, PTFE) bằng sự phóng điện (corona) hoặc hoá chất làm chúng dễ bị thấm ướt bởi các loại keo phân cực hơn. Ví dụ, teflon khi được xử lý bằng phóng điện (corona) sẽ tăng sức căng bề mặt từ 18,8 mJ/m^2 lên 20,6 mJ/m^2.

Mặc dù trong nhiều tài liệu không có sự đánh giá thống nhất về tương quan giữa độ thấm ướt và độ bền kết dính, cần khẳng định rõ vai trò của độ thấm ướt đối với độ bền của liên kết dán. Sự tiếp xúc phân tử sẽ tăng lên khi polyme được đưa lên bề mặt nền ở dạng dung dịch. Tất nhiên để đạt được độ bền kết dính cần thiết trên thực tế thì chỉ cần sự tiếp xúc phân tử ở mức độ

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

vừa phải, nhiều khi chỉ là tiếp xúc ở các điểm riêng rẽ. Vì vậy, trong một số công trình đã cho thấy sự tương quan giữa góc thấm ướt ($\cos\theta$) và độ bền kết dính chỉ quan sát thấy sau khi $\cos\theta$ đạt tới một giá trị nhất định nào đó.

b) Tác động của nền lên polyme

Ảnh hưởng của bề mặt rắn lên chất lỏng tiếp xúc với nó rất đa dạng. Các tác động định hướng và tạo mầm chỉ xảy ra ở một số trung tâm hoạt động trên bề mặt. Thực nghiệm đã chứng minh rằng các trung tâm hoạt động khác nhau sẽ tạo nên các cấu tạo khác nhau. Các trung tâm hoạt động này xuất phát từ các biến vị (đứt gãy) trên bề mặt, các khuyết tật của cấu trúc, các vị trí phân bố của các ion v.v... Diện tích của các trung tâm hoạt động này nhỏ hơn rất nhiều so với diện tích ảnh hưởng của chúng. Sự tồn tại của các trung tâm hoạt động sẽ tạo nên sự phát triển có định hướng của các lớp tiếp theo. Do tác động của nền lên polyme rất đa dạng nên ở đây chỉ đề cập đến một số vấn đề liên quan trực tiếp đến tính chất và sự hình thành liên kết kết dính keo – nền.

Về thực chất, có thể coi tương tác polyme – nền xảy ra chủ yếu theo hai cơ chế:

– Cơ chế năng lượng dựa trên tương tác phân tử polyme – nền.

– Cơ chế lập thể: bề mặt rắn cản trở polyme (hoặc olygome trong quá trình đóng rắn) chiếm một thể tích nhất định nào đó.

Cả hai cơ chế trên đều dẫn đến kết quả là làm thay đổi cả mật độ kết bó phân tử và cấu trúc polyme ở vùng tiếp xúc, từ đó làm thay đổi cả tính chất cơ lý, tính chất hồi phục, nhiệt độ hoá thuỷ tinh và nhiều khi cả độ bền. Đặc biệt cần chú ý đến khả năng vật liệu nền ảnh hưởng đến thành phần hoá học của các lớp polyme tiếp xúc với nó. Điều này thể hiện rõ nhất trong trường hợp các olygome (hoặc các tổ hợp tương tự) đóng rắn trong lớp keo.

Các thay đổi ở mức ngoại vi phân tử cũng cần được xem xét kỹ. Tại chỗ tiếp xúc với bề mặt rắn, kích thước spherulit trong polyme giảm rõ rệt và thông thường chúng được định hướng vuông góc với bề mặt rắn. Điều này thể hiện rõ nhất khi polyme tiếp xúc với bề mặt rắn có năng lượng bề mặt cao. Ví dụ, cấu trúc tinh thể polyme ít thay đổi nhất khi tiếp xúc với polytetrafloetylen và thay đổi nhiều nhất khi tiếp xúc với kim loại. Khi đó các trung tâm kết tinh có thể là các trung tâm hoạt động trên bề mặt mà tại

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

đó xảy ra sự hấp phụ polyme. Khả năng tạo mầm như vậy của bề mặt rắn được quan sát thấy ở các loại vật liệu rất khác nhau như kim loại, vật liệu silicát v.v... Đôi khi bề mặt rắn lại ức chế sự kết tinh, có thể là do sự giảm độ linh động của đại phân tử và các tập hợp của chúng trong lớp tiếp xúc. Tuy nhiên, sự ức chế này chỉ thể hiện trong một lớp polyme khá mỏng, khoảng $1-2\,\mu m$, độ dày này thường không đặc trưng cho các liên kết bằng keo dán.

Đặc trưng ảnh hưởng của nền thường khác nhau. Ví dụ, khi polyetylen nóng chảy tiếp xúc với nhôm, nó hình thành các cấu trúc nửa spherulit với tâm điểm nằm trên bề mặt tiếp xúc. Khi tiếp xúc với đồng hoặc polyimit, polyetylen lại hình thành các cấu trúc hình que. Cấu trúc hình que tạo cho polyme khả năng biến dạng cao hơn. Vật liệu nền càng ức chế được sự kết tinh của chất kết dính thì độ bền kết dính (cả nội và ngoại) càng cao.

Cấu trúc polyme phụ thuộc vào tốc độ làm lạnh của nó. Khi làm lạnh nhanh trong nước, liên kết của màng polyetylenterephtalat với nhôm sẽ hình thành cấu trúc vô định hình, polyme có mật độ nhỏ hơn và ứng suất nội cũng tương đối nhỏ, còn độ bền kết dính cao hơn gấp 3 lần so với liên kết tương tự nhưng làm lạnh trong không khí. Trong trường hợp sau, polyme hình thành cấu trúc tinh thể có mật độ cao hơn và ứng suất nội cũng cao hơn.

Cũng như vậy, trong polyme vô định hình hoặc polyme có mạng không gian thường xuất hiện cấu trúc dạng globul bên cạnh phần cấu trúc vô trật tự. Bề mặt rắn sẽ làm giảm kích thước các globul tương tự như giảm kích thước spherulit trong polyme tinh thể.

Ảnh hưởng của nền rắn đến cấu trúc một số polyme khâu mạch thể hiện ở chỗ kích thước và mật độ kết bó các globul không chỉ phụ thuộc vào mật độ mạng không gian, khối lượng phân tử và loại olygome mà còn vào bản chất của vật liệu nền, mà chủ yếu là năng lượng bề mặt của nó. Trên bề mặt tiếp xúc với nền tồn tại một tập hợp các globul thứ cấp được tạo thành từ các globul nhỏ hơn. Ảnh hưởng của nền lên hình thái học polyme có thể đạt đến độ sâu $200\,\mu m$. Vì sự tiếp xúc với nền phụ thuộc mật độ kết bó, mà mật độ kết bó lại phụ thuộc kích thước globul, nên kích thước globul sẽ ảnh hưởng đến độ bám dính. Như vậy, sự khác biệt về năng lượng bề mặt của nền sẽ ảnh hưởng đến hình thái học của polyme khâu mạch. Ví dụ, đưa chất độn có năng lượng bề mặt cao vào nhựa phenolic sẽ làm tăng độ đồng đều kích thước các globul. Độ sạch của bề mặt nền cũng có ảnh hưởng tương tự.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Như đã nói trên, sự tồn tại những vùng tiếp xúc đã ảnh hưởng đến mật độ kết bó phân tử trong lớp chuyển tiếp. Việc tương tác với nền làm giảm độ linh động của mạch polyme, điều này tương đương với việc hình thành các nút mới trong mạng không gian polyme. Mặt khác do sự thay đổi cấu trúc của lớp bề mặt và mật độ kết bó trong lớp này giảm xuống, mật độ chung của toàn bộ lớp chuyển tiếp có thể cũng giảm. Như vậy hiệu ứng chung phụ thuộc vào tương quan của hai quá trình trên.

Trong những hệ có polyme khâu mạch thì sự tiếp xúc với pha rắn cũng đem lại sự thay đổi mật độ tương tự polyme mạch thẳng. Ví dụ, khi đưa chất độn vào nhựa epoxy thì xuất hiện những vùng có độ "xốp" cao hơn. Ngược lại, trên bề mặt thuỷ tinh khi đóng rắn nhựa epoxy lại tạo ra một lớp vật liệu mật độ cao có độ dày tới 4 μm. Sự tăng mật độ cũng quan sát thấy ở lớp chuyển tiếp giữa polyepoxy và thạch anh, trong đó hình thái học của polyme không thay đổi mà chỉ thay đổi mật độ kết bó phân tử. Ảnh hưởng của bề mặt rắn lên tới chiều sâu khoảng 1000Å.

Khi khảo sát sự trương của các polyme mạch cứng hoặc polyme khâu mạch, cần lưu ý rằng độ trương tăng lên không chỉ do độ kết bó xốp của đại phân tử mà còn do các vết nứt tế vi sinh ra bởi các ứng suất nội. Chính các vết nứt này làm tăng độ tiếp xúc của polyme với dung môi, từ đó làm tăng độ trương. Một số nghiên cứu bề mặt tiếp xúc của vài loại cao su khác nhau với không khí và với thuỷ tinh cho thấy mật độ lớp bề mặt cao su trong trường hợp đầu nhỏ hơn, trong trường hợp sau – cao hơn so với mật độ cao su trong thể tích. Điều đặc biệt là sau khi tách khỏi nền, mật độ lớp bề mặt cao su không thay đổi, mặc dù bề dày của nó có thay đổi. Sự khác biệt về mật độ của lớp bề mặt và trong thể tích trong một số trường hợp sẽ mất đi sau khi xử lý nhiệt. Đối với polyme mạch thẳng sự khác biệt này làm tăng độ chịu tải không đồng đều của các liên kết, từ đó dẫn đến sự phá huỷ nhanh hơn.

Khi sử dụng hỗn hợp polyme hoặc polyme – chất hoá dẻo, hoặc hệ olygome – chất đóng rắn, sự tương tác có chọn lọc của bề mặt chất nền với từng cấu tử riêng rẽ trong hệ sẽ làm hiệu ứng thay đổi mật độ (cũng như các tính chất khác) trở nên phức tạp hơn. Đối với hệ keo có đóng rắn, tương tác của olygome và chất đóng rắn với các trung tâm hoạt động trên bề mặt có thể có tính cạnh tranh. Từ đó lớp bề mặt sẽ giàu một trong hai cấu tử hơn, tỷ

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

lệ cân bằng hoá học của các cấu tử bị phá vỡ và sự đóng rắn sẽ không hoàn toàn, các tính chất bám dính do đó cũng bị thay đổi.

Tuy nhiên, không nên khẳng định sự đóng rắn không hoàn toàn là có lợi hay có hại. Một mặt nó làm giảm độ cứng của polyme và tăng cường khả năng phân bố ứng suất đồng đều hơn trong thể tích. Điều này có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng liên kết keo dán nói riêng và các hệ dị thể nói chung. Mặt khác, sự đóng rắn không hoàn toàn làm giảm độ bền, độ chịu nước và một số tính chất sử dụng khác của polyme.

Một điểm khác rất quan trọng đối với các hệ liên kết dán là sự cân bằng của các cấu trúc. Cấu trúc của pha lỏng trên bề mặt nền rắn thường chỉ đạt tới trạng thái cân bằng sau một thời gian khá dài. Thời gian này được xác định bằng quãng thời gian cho tới khi gel hoá pha lỏng hoặc tới khi đóng rắn hoàn toàn. Như vậy trong quá trình đóng rắn, các trạng thái khác nhau của pha lỏng sẽ được cố định lại tuỳ thuộc vào tỷ lệ tốc độ đóng rắn và tốc độ đạt cân bằng mật độ. Thời gian đóng rắn càng dài thì lớp polyme đạt cân bằng trên bề mặt nền càng lớn.

Bên cạnh ảnh hưởng của các yếu tố vật lý (cấu trúc, mật độ kết bó) hoặc hoá lý (sự hấp phụ các cấu tử keo), cần xét đến tương tác hoá học trực tiếp giữa keo và chất nền. Tương tác này được hiểu là ảnh hưởng của nền đến cấu tạo hoá học của keo. Những quá trình này được nghiên cứu khá kỹ trong hệ kim loại – chất dẻo (PE hoặc PP). Trong những hệ như vậy sự phát triển của các đặc trưng bám dính xảy ra ở những nhiệt độ cao hơn nhiều so với nhiệt độ chảy nhớt của polyme. Khi đó các tính chất lưu biến của polyme cũng như sự tiếp xúc với kim loại của nó tốt hơn. Bên cạnh đó cũng cần thấy rằng bề mặt một số kim loại, đặc biệt là thép, có tác dụng xúc tác làm tăng cường oxy hoá bề mặt polyme và tăng độ bền bám dính. Ví dụ, đã xác định được sự tăng mức độ oxy hoá bề mặt của PE khi tăng nhiệt độ và thời gian tiếp xúc của nó với thép.

Một số tác giả cho rằng sự oxy hoá bề mặt sẽ loại trừ được lớp khuyết tật mỏng trên polyme. Chính lớp khuyết tật này làm giảm độ bám dính. Ngoài ra, việc tăng nhiệt độ sẽ tạo điều kiện hình thành các cấu trúc ngoại vi phân tử tối ưu và xuất hiện một lớp xuyên tinh thể có tác dụng tăng độ bền bám dính. Hiệu quả cuối cùng phụ thuộc bản chất kim loại, sự có mặt của phụ gia v.v... Ví dụ, đồng là kim loại rất dễ gây oxy hoá polyme, nhưng lớp oxyt trên bề mặt lại liên kết kém với kim loại nền, kết quả là liên kết kém

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

bền. Oxyt sắt cũng có tác dụng oxy hoá mạnh PE và các polyme khác. Hơn thế nữa, trong một số điều kiện nhất định nó tạo nên liên kết tốt giữa oxyt với kim loại nền cũng như polyme với oxyt.

Sự thúc đẩy hoặc ức chế phản ứng nhiệt oxy hoá gắn liền với sự xuất hiện trong polyme các hợp chất chứa kim loại. Ví dụ rõ nhất là cặp liên kết chì – PE nóng chảy. Dưới lớp PE nóng chảy, chì bị oxy hoá mạnh do hơi ẩm và các axit béo. Hơi ẩm và các axit béo này lại được sinh ra từ phản ứng nhiệt oxy hoá PE do chì gây nên. Tác dụng xúc tác trong quá trình oxy hoá do tiếp xúc sẽ dần dần được thay thế bởi sự ức chế. Kết quả là sự phụ thuộc của độ bền liên kết vào thời gian tác dụng nhiệt có tính cực trị: độ bền tối ưu đạt được khi xử lý nhiệt ở 150°C trong 15 phút.

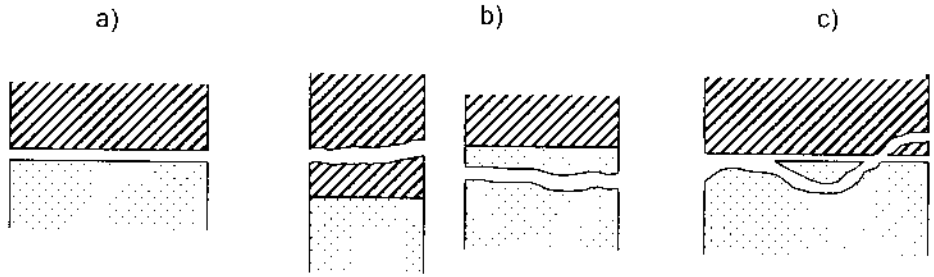
3.2. ĐẶC ĐIỂM PHÁ HUỶ LIÊN KẾT DÁN

3.2.1. Đặc điểm phá huỷ liên kết dán

Bất cứ một hệ keo – nền nào cũng được đặc trưng không chỉ bởi độ bền kết dính mà cả bởi hình thức phá hoại sự liên kết giữa các cấu tử, tức là bởi đặc điểm phá huỷ. Vấn đề đặc điểm phá huỷ có ý nghĩa cả về lý luận và thực tiễn: chỉ khi nào biết rõ điểm yếu của hệ thống mới tìm được phương hướng tăng cường khả năng làm việc của nó.

Một hệ thống phân loại hình thức phá huỷ sau đây được thừa nhận rộng rãi nhất (Hình 3.1).

Phá hoại kết dính ngoại xảy ra khi keo tách hoàn toàn khỏi nền. Trong trường hợp phá hoại kết dính nội, sự phá huỷ xảy ra bên trong khối keo hoặc bên trong vật liệu nền. Khi sự phá huỷ xảy ra một phần trong keo, một phần trong nền và có thể một phần keo tách khỏi nền thì đó là phá hoại hỗn hợp.



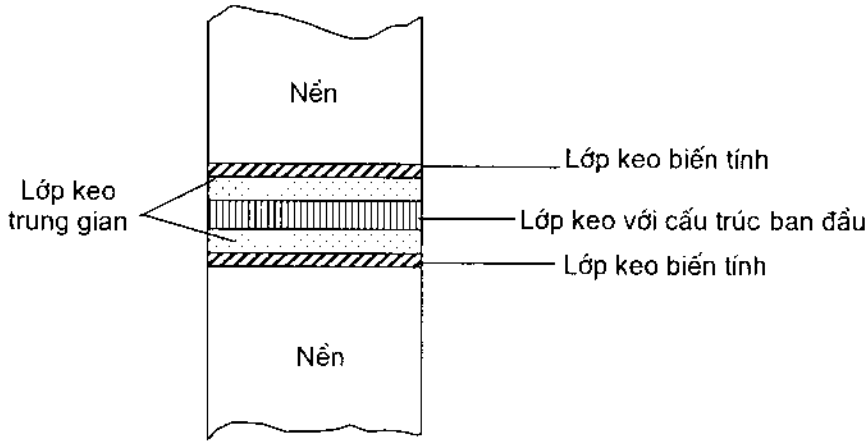
***Hình 3.1**. Các dạng phá huỷ liên kết dán*

a. Phá hoại kết dính ngoại; b. Phá hoại kết dính nội; c. Phá hoại hỗn hợp

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Tuy nhiên, sự phân loại trên chỉ có tính quy ước. Nếu tính đến ảnh hưởng của nền lên cấu trúc lớp keo tiếp xúc với nó thì có thể hình dung khối keo được cấu tạo ít nhất từ ba lớp. Một lớp rất mỏng tiếp xúc với nền, có cấu trúc chịu ảnh hưởng của nền. Lớp này được coi là keo biến tính. Lớp thứ hai là lớp trung gian, trong đó ảnh hưởng của nền đã giảm sút đáng kể, và lớp thứ ba là toàn bộ khối keo còn lại không chịu ảnh hưởng của nền. Nếu xem xét màng keo nằm giữa hai bề mặt được dán có thể thấy có năm lớp: hai lớp keo biến tính tiếp xúc với nền, hai lớp trung gian và một lớp keo chủ yếu có cấu trúc bình thường ở giữa (Hình 3.2).

Sự phá huỷ keo trong bất cứ lớp nào thuộc ba lớp trên đều có thể coi là phá hoại kết dính nội, mặc dù các trường hợp phá huỷ này khác hẳn nhau. Thời gian gần đây một số nghiên cứu cho rằng không thể có sự phá hoại thuần tuý kết dính ngoại. Sự phá huỷ kết dính ngoại quan sát được thực ra là phá huỷ lớp keo biến tính rất mỏng trên bề mặt nền. Vì vậy, phá hoại kết dính ngoại cần được coi là phá hoại xảy ra trong lớp keo biến tính chứ không phải keo tách hoàn toàn khỏi nền.



Hình 3.2. *Sơ đồ các lớp keo trong liên kết dán*

Tuy vậy, phủ nhận hoàn toàn khả năng xảy ra phá hoại kết dính ngoại trên bề mặt phân chia keo – nền cũng không nên. Trong một số trường hợp, phá hoại kết dính ngoại có thể tồn tại đồng thời với phá hoại kết dính nội và phá hoại hỗn hợp. Ví dụ, trong hệ thống cao su – keo (latex resorxin fomandehyt) – cao su đã quan sát thấy sự tách hoàn toàn keo khỏi nền trong một số khu vực bên cạnh sự phá huỷ lớp cao su.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đối với nền có cấu trúc xốp thì vấn đề đặc điểm phá huỷ liên kết có thể bỏ qua vì sự phá huỷ của hệ thống luôn luôn kèm theo sự phá huỷ của vật liệu được dán (nền), nghĩa là có đặc trưng kết dính nội. Tuy vậy, sự phân tích đặc điểm phá huỷ của các liên kết như vậy có thể đem lại những thông tin rất quan trọng. Để ví dụ, ta hãy xem xét hệ thống sợi mành – keo – cao su (trong lốp xe). Trong hệ thống này, keo là một thành phần liên kết hai vật liệu nền khác nhau: vật liệu bề mặt xốp (sợi mành) và vật liệu đặc (cao su). Khi lốp bị tách lớp, nếu thấy bề mặt sợi còn phủ một lớp cao su thì đặc điểm phá huỷ khá rõ ràng: khâu yếu nhất trong hệ thống là cao su. Tuy vậy, cũng thường quan sát thấy sợi bị tuột hoàn toàn khỏi cao su – bề mặt sợi "sạch cao su". Khi đó rất khó xác định khu vực phá huỷ. Trước hết, có thể là lớp keo tách hoàn toàn khỏi cao su, tức là sự tách lớp mang đặc trưng kết dính ngoại và khâu yếu nhất của hệ thống là bề mặt phân chia keo – cao su. Thứ hai, keo có thể tuột khỏi bề mặt sợi, phá hoại vẫn là kết dính ngoại nhưng khâu yếu nhất của hệ thống lại là bề mặt keo – sợi. Cuối cùng, có thể là sự phá huỷ xảy ra trong lớp keo: một phần keo nằm lại trên bề mặt sợi, phần khác nằm trên bề mặt cao su. Đây là phá hoại kết dính nội. Phần cao su chen vào giữa các sợi cơ bản của mành thường bị đứt khi phá huỷ chứ ít khi bị tuột ra. Tóm lại, trong trường hợp lốp xe bị tách lớp có để lộ sợi trần (không dính cao su), đặc điểm phá huỷ có thể rất khác nhau.

Việc nghiên cứu đặc điểm phá huỷ của các hệ cao su đã đưa đến sự cần thiết tăng cường tương tác trên bề mặt phân chia cao su – keo và hoàn thiện các đặc trưng cơ lý của keo. Các nghiên cứu theo hướng này đã góp phần tăng đáng kể độ bền các hệ cao su – sợi.

Khi nghiên cứu đặc điểm phá huỷ của hệ keo dán cần chú ý rằng nó có thể thay đổi trong quá trình sử dụng. Ví dụ, khi sử dụng keo đóng rắn nguội, thời gian đầu liên kết dán có thể bị phá huỷ trong lớp keo. Càng về sau, keo sẽ tiếp tục đóng rắn sâu hơn cho đến khi độ bền kết dính nội của nó vượt quá độ bền vật liệu nền. Khi đó sự phá huỷ sẽ xảy ra trong vật liệu nền. Nếu liên kết dán được sử dụng trong những điều kiện mà có thể xảy ra sự phân huỷ hoặc mỏi keo thì tính chất phá huỷ lại thay đổi – sự phá huỷ xảy ra trong lớp keo nhưng lúc đó độ bền sẽ có giá trị thấp hơn ban đầu.

Đặc điểm phá huỷ liên kết dán còn chịu ảnh hưởng của thời gian và tốc độ tác dụng của tải trọng. Khi ta tăng tốc độ tác dụng lực, thường quan sát thấy hiện tượng phá huỷ kết dính nội chuyển sang phá hoại hỗn hợp, sau đó chuyển sang phá hoại kết dính ngoại. Điều này có liên quan đến

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

các quá trình hồi phục. Nếu tốc độ tác dụng lực nhỏ, các quá trình hồi phục có đủ thời gian xảy ra, keo sẽ phải chịu biến dạng rất lớn dẫn đến phá hoại kết dính nội trong keo. Khi tác dụng lực rất nhanh, sự hồi phục không kịp xảy ra, keo sẽ ứng xử như một vật rắn thông thường với môđun đàn hồi cao. Điểm yếu khi đó sẽ là bề mặt phân chia keo – nền vì chính ở đây sẽ xuất hiện ứng suất lớn và không đồng đều. Kết quả là phá hoại kết dính ngoại sẽ xảy ra.

3.2.2. Hiệu ứng kích thước trong liên kết dán

Từ lâu ta đã biết rằng độ bền của vật thể rắn phụ thuộc vào kích thước vật thể. Theo thuyết thống kê về độ bền, sở dĩ vật thể nhỏ có độ bền cao là vì trong thể tích nhỏ sẽ ít có khả năng xuất hiện những khuyết tật lớn hơn là trong thể tích lớn.

Một số công trình nghiên cứu đã cho thấy rằng sự phụ thuộc của độ bền màng polyepoxy vào độ dày của nó thể hiện khá rõ khi vật liệu màng giòn. Ngược lại, nếu màng thể hiện biến dạng mềm cao rõ rệt thì sự phụ thuộc trên ít thể hiện hơn. Điều đó cho thấy hiệu ứng kích thước phụ thuộc rất lớn vào sự phân bố lại ứng suất và các quá trình hồi phục trong mẫu.

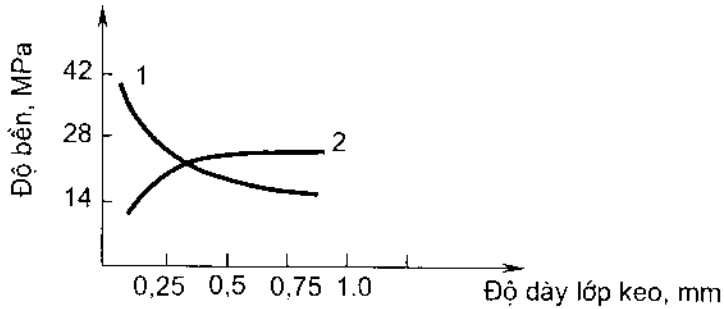
Hiệu ứng kích thước cũng thể hiện trong các liên kết dán. Chúng ta đã xác định được rằng độ bền phụ thuộc vào chiều dày lớp keo khi liên kết phải chịu tải trọng tách hoặc trượt trong quá trình kéo hoặc xé. Do độ bền của các liên kết dán phụ thuộc vào độ đồng đều và tập trung của ứng suất cũng như vào tốc độ xảy ra các quá trình hồi phục, các yếu tố này cũng ảnh hưởng đến hiệu ứng kích thước. Khi đó cần tính đến ảnh hưởng của vật liệu nền đến cấu trúc polyme trong lớp mỏng trên bề mặt (xem 3.1.2,b).

Khi thử ở chế độ trượt và tách đồng đều, độ bền giảm khi chiều dày lớp keo băng. Ngược lại, khi kéo bóc, nhất là với hệ thống keo là cao su (elastomc) thì độ bền này lại tăng theo chiều dày (Hình 3.3). Đó là vì khi khi kéo boác, nếu chiều dày lớp keo tăng thì năng lượng cần thiết để gây biến dạng lớp keo và phát triển vết nứt trục cũng tăng lên. Ví dụ, khi dùng keo epoxy biến tính bằng cao su cacboxylat để dán nhôm thì độ bền mối dán tăng 7- 8 lần khi tăng chiều dày keo từ 0.1 đến 0.8 mm. Nhưng với chế độ trượt và tách đồng đều, yếu tố này ít ý nghĩa hơn so với sự tập trung ứng suất. Có thể cho rằng khi ứng suất được phân bố khá đồng đều thì hiệu ứng kích thước ít bị che phủ hơn và mới thể hiện rõ ràng. Khi mức độ tập trung ứng suất giảm

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

dần (kéo trượt > tách đồng đều > trượt xoay (xem. 3.3.2.a), góc nghiêng của đường phụ thuộc độ bền mối dán – độ dày keo cũng giảm. Điều này khẳng định sự phụ thuộc của hiệu ứng kích thước vào mức độ tập trung ứng suất trong các liên kết dán.

Sự phụ thuộc của độ bền liên kết dán vào độ dày lớp keo sẽ ít thể hiện hơn khi sử dụng keo đã được dẻo hoá hoặc keo có mức độ đóng rắn thấp. Đó là vì trong các liên kết như vậy các quá trình hồi phục xảy ra nhanh hơn.



Hình 3.3. *Sự phụ thuộc của độ bền liên kết dán vào độ dày keo:*
1 – Chế độ trượt; 2 – Chế độ bóc.

Từ những số liệu thực nghiệm có thể rút ra rằng hiệu ứng kích thước trong polyme và các liên kết dán không chỉ được xác định bởi bản chất thống kê của độ bền và cấu trúc các lớp bề mặt tiếp xúc mà còn phụ thuộc rất lớn vào sự đồng đều của trạng thái ứng suất và sự tập trung ứng suất. Các yếu tố (ứng suất) này thể hiện đặc biệt rõ trong một khoảng độ dày nhất định và phụ thuộc vào độ cứng cũng như các tính chất hồi phục của polyme. Vì vậy, khi thử nghiệm cần phải tính đến sự tập trung ứng suất gây ra bởi hình dạng mẫu, chất lượng quá trình chuẩn bị mẫu v.v...

3.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP DỰ ĐOÁN VÀ THỬ NGHIỆM ĐỘ BỀN LIÊN KẾT DÁN

3.3.1. Dự đoán độ bền liên kết dán

Các phương pháp dự đoán chủ yếu có thể chia làm hai nhóm chính: phương pháp dự đoán không tính đến tác dụng của ngoại lực và phương pháp dự đoán độ bền dưới tác dụng của tải trọng lâu dài. Các phương pháp thuộc nhóm thứ nhất được sử dụng rộng rãi hơn mặc dù chúng có một số hạn chế

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

vì các liên kết dán chủ yếu làm việc dưới một tải trọng nào đó. Ngoài ra, các phương pháp này chỉ cho phép đánh giá một cách gián tiếp về một trường hợp biên (độ bền mối dán) mà không đánh giá được trường hợp thứ hai (độ biến dạng) mặc dù độ biến dạng cũng là một yếu tố thường phải tính đến bên cạnh yếu tố độ bền.

a) Các phương pháp dự đoán không có tải trọng lâu dài

Trong đại đa số trường hợp, có ba yếu tố chủ yếu tác động lên kết cấu keo dán: tải trọng ngoài, nhiệt độ và độ ẩm (hoặc môi trường hoá chất khác). Tác động theo chu kỳ của nhiệt độ và độ ẩm sẽ dẫn đến sự xuất hiện các ứng suất dư tuần hoàn trong liên kết và sự phát triển các quá trình mỏi nhanh hơn so với tác động của các lực tĩnh. Như vậy phương pháp dự đoán độ bền mà không tính đến tác động của tải trọng ngoài chủ yếu dựa trên các thử nghiệm trong đó phát triển độ mỏi. Trong những thử nghiệm này, để nhanh chóng giảm độ bền và (hoặc) các chỉ tiêu khác, người ta tác động nhiệt độ và độ ẩm lên liên kết dán với biên độ dao động hoặc tốc độ lớn hơn nhiều so với thực tế. Dĩ nhiên không thể trực tiếp áp dụng các kết quả thử nghiệm này vào điều kiện sử dụng nếu không có sự so sánh với các thử nghiệm trong điều kiện sử dụng thực tế.

* *Các phương pháp thử nghiệm theo chu kỳ*

Sự phụ thuộc của một chỉ tiêu nào đó vào số chu kỳ tác động thường được biểu diễn dưới dạng hàm số mũ (với mức độ phức tạp khác nhau). Ví dụ:

$$S = a.e^{-bx}, \qquad (3.1)$$

trong đó: S – Chỉ số được xét, tính bằng tỷ lệ so với giá trị ban đầu

x – Số chu kỳ tác động

a, b – Hằng số thực nghiệm.

Điều kiện cần để chuyển từ số chu kỳ tác động sang thời gian sử dụng trong điều kiện thực tế là các đường cong thay đổi của chỉ số được xét trong điều kiện thực tế và trong thử nhanh phải đồng nhất.

Một ví dụ về sự so sánh kết quả thử nghiệm chu kỳ và thử nghiệm thực tế là các liên kết keo dán gỗ. Chẳng hạn đối với gỗ dán nếu chịu được hai hoặc ba chu kỳ đun sôi – đóng băng thì có thể sử dụng tốt 2,5 – 3 năm ngoài trời.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trong một số trường hợp có thể áp dụng hàm số dạng:

$$S = a + b\sqrt{x} \tag{3.2}$$

(Ký hiệu như trên).

Nếu một liên kết đã thử nghiệm với hai loại keo tuân theo định luật (3.2) và độ bền khí quyển của chúng đã được xác định thì khi dùng loại keo thứ ba chỉ cần thử nghiệm theo chu kỳ và sau đó dùng đồ thị là có thể xác định độ bền khí quyển của liên kết đó.

* *Các phương pháp ngoại suy*

Các phương pháp này dựa trên ngoại suy các số liệu thu được trong khoảng thời gian ngắn sang khoảng thời gian dài. Khi sử dụng các phương pháp này cần phải chắc chắn rằng các quy luật xác định được trong khoảng thời gian ngắn cũng sẽ không thay đổi trong khoảng thời gian dài.

Chẳng hạn để đánh giá sự lão hoá của gỗ dán có thể dùng phương trình:

$$\tau = \tau_0 e^{-kt}, \tag{3.3}$$

trong đó: τ_0 – Độ bền ban đầu

τ – Độ bền tại thời điểm t

k – Hệ số phản ánh tốc độ thay đổi độ bền.

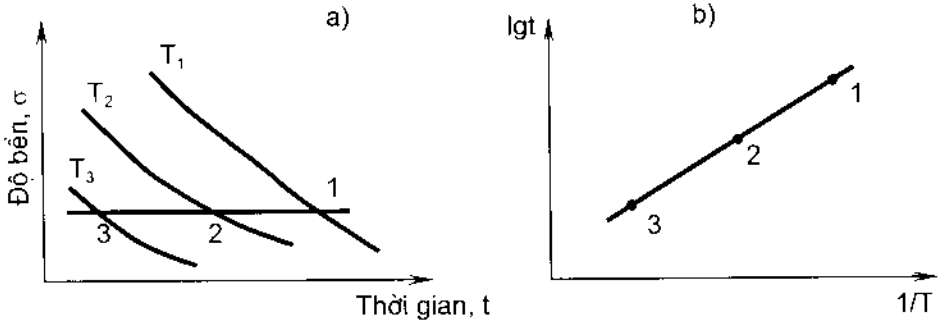
Có thể thấy sự giống nhau của biểu thức (3.1) – kết quả thử nghiệm chu kỳ và biểu thức (3.3) – kết quả thử nghiệm thực tế.

Trong nhóm này cần phải kể đến phương pháp ngoại suy trong điều kiện thử nghiệm thay đổi. Ví dụ, cần phải chuyển từ tác động của nhiệt độ cao sang tác động của nhiệt độ thường. Người ta xác định thời gian cần thiết để độ bền (hoặc một chỉ tiêu nào đó khác) giảm tới một giá trị nhất định trong khi thay đổi một yếu tố khác, ví dụ nhiệt độ. Sau đó trên đồ thị vẽ đường cắt các đường giảm độ bền tại cùng một giá trị (Hình 3.4,a), ta được các điểm 1, 2, 3.

Cuối cùng ta vẽ đồ thị $\lg t - \frac{1}{T}$, trong đó t – thời gian mà độ bền giảm tới một giá trị xác định (các điểm 1,2,3), T – nhiệt độ thử nghiệm. (Hình 3.4,b). Vì sự lão hoá của polyme, nhất là ở nhiệt độ cao, xảy ra theo quy luật

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

hàm số mũ nên sự phụ thuộc $\lg t - \frac{1}{T}$ sẽ có dạng đường thẳng (Hình 3.4,b), từ đó có thể ngoại suy đến nhiệt độ sử dụng (nhiệt độ thường). Độ nghiêng của đường thẳng thể hiện cường độ của quá trình lão hoá, còn tang góc nghiêng là hệ số phụ thuộc nhiệt độ (không có thứ nguyên) đặc trưng cho tốc độ của quá trình lão hoá này.



Hình 3.4. *Phương pháp ngoại suy trong điều kiện nhiệt độ thay đổi (giải thích trong bài)*

Cần lưu ý rằng tang góc nghiêng không có ý nghĩa vật lý như là năng lượng hoạt hoá của quá trình, mặc dù đồ thị phụ thuộc của sự lão hoá liên kết dán vào nhiệt độ có dạng tương tự sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng hoá học trong pha khí vào nhiệt độ (phương trình Arenius).

b) Các phương pháp dự đoán có tải trọng lâu dài

Trong nhóm các phương pháp này có thể kể đến phương pháp tính toán, phương pháp vật lý và phương pháp tương tự.

* *Phương pháp tính toán*

Cho tới nay vẫn chưa có phương pháp tính trực tiếp độ bền lâu của các liên kết dán. Tuy nhiên, bằng con đường tính toán có thể đánh giá ứng suất tối đa trong lớp keo có hoặc không tính đến thời gian hồi phục. Sau đó so sánh giá trị này với độ bền xác định được bằng các phương pháp thử tiêu chuẩn trong chế độ tải trọng tương tự.

Khi tải trọng tác động lâu dài, nên sử dụng các phương pháp có tính đến trạng thái không đàn hồi của keo vì ở đây các quá trình hồi phục có vai trò lớn. Cần phải biết sự tập trung ứng suất ở trạng thái hồi phục gần như

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

hoàn toàn (gần cân bằng), nghĩa là cần tính đến thời gian tác động của tải trọng khá dài.

** Phương pháp vật lý*

Các phương pháp này dựa trên những quan niệm về độ bền và bền lâu của vật thể rắn có tính đến cấu trúc phân tử của vật thể được xét. Trong số các phương pháp này, sự phụ thuộc của độ bền vào thời gian (dựa trên lý thuyết động học về độ bền) là dễ tiếp cận nhất cho các khảo sát vĩ mô và dự đoán độ bền. Để sử dụng sự phụ thuộc này trong việc dự đoán, người ta ngoại suy các kết quả thu được trong thời gian thử nghiệm ngắn sang khoảng thời gian dài.

Ta biết rằng phương trình độ bền lâu có dạng:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}},$$

trong đó: τ – Độ bền lâu

τ_0 – Hằng số bằng chu kỳ dao động nhiệt của nguyên tử ($\approx 10^{-13}$s)

U_0 – Năng lượng hoạt hoá phá huỷ

T – Nhiệt độ

σ – Ứng suất

k – Hằng số Bolzmann.

Trong hệ toạ độ $\sigma - \lg\tau$ phương trình này có dạng đường thẳng. Để dự đoán độ bền, thời gian ngoại suy phải cao hơn thời gian thử nghiệm khoảng 1 – 1,5 bậc. Ví dụ, trong chế tạo máy khi cho tuổi thọ của liên kết dán là 10 năm (3.10^8s) thì thời gian thử nghiệm phải là $(2 - 5).10^7$s. Khi đó có thể dùng đường thẳng của phương trình trên trong hệ toạ độ $\sigma - \lg\tau$ để dự đoán độ bền.

Nếu liên kết dán làm việc trong điều kiện tải trọng động thì việc dự đoán sẽ đơn giản hơn. Đó là vì trong hệ toạ độ $\sigma - \lg N$ (N – số chu kỳ tác động của tải trọng trước khi mẫu bị phá huỷ), trong đa số trường hợp σ sẽ không còn phụ thuộc $\lg N$ nữa khi mẫu đạt đến một độ mỏi nào đó. Như vậy, cần thử nghiệm cho đến khi trên đường cong biểu diễn độ bền mỏi của mẫu xuất hiện điểm uốn. Nhánh đường cong sau điểm uốn sẽ được ngoại suy đến

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

thời gian sử dụng dự kiến của mẫu. Thông thường để có thể ngoại suy cần thử nghiệm đến $10^6 - 10^7$ chu kỳ tải trọng.

** Phương pháp tương tự*

Phương pháp tương tự thường được sử dụng để dự đoán các tính chất nhớt – đàn hồi của polyme. Về lý thuyết, phương pháp này được xây dựng cho các vật liệu ở trạng thái mềm cao, nhưng sau đó đã chứng minh được rằng nó có thể áp dụng cho nhiều trường hợp polyme ở trạng thái thuỷ tinh.

Bản chất phương pháp như sau. Các số liệu thực nghiệm về sự phụ thuộc của các tính chất biến dạng (hoặc tính chất bền) vào nhiệt độ, độ ẩm hoặc các thông số khác được sử dụng để xây dựng một đường cong tổng quát. Đường cong tổng quát sẽ được dùng để dự đoán tính cách của vật liệu trong một khoảng thời gian dài. Ví dụ, để xây dựng đường cong tổng quát đối với nhiệt độ (phương pháp chồng nhiệt độ – thời gian), các số liệu thu được ở các nhiệt độ khác nhau sẽ được đưa về cùng một nhiệt độ chuẩn T_s nhờ hệ số dẫn suất a_T. Hệ số này thường được xác định bởi phương trình William – Landen – Ferry (phương trình WLF).

$$\lg a_T = \frac{A(T - T_s)}{B + (T - T_s)},$$

trong đó: A, B – Các hằng số thực nghiệm.

Trong phương trình trên, nhiệt độ có thể được thay thế bằng giá trị ứng suất, độ ẩm, v.v... để có hệ số dẫn suất tương ứng. Đường cong tổng quát được xây dựng bằng cách dịch chuyển các đường cong thu được ở từng giá trị nhiệt độ (hoặc thông số khác) tương ứng với hệ số dẫn suất.

Đối với các liên kết keo dán, cho tới nay phương pháp tương tự được áp dụng chủ yếu để đánh giá các tính chất biến dạng. Phương pháp này được xây dựng rất chi tiết cho các loại vật liệu không phải là vật liệu kết cấu, ví dụ da, PVC dẻo hoá v.v... với các loại keo cao su. Nó cũng hiệu quả trong việc đánh giá sự bóc tách cao su khỏi nền cứng. Đối với các loại keo kết cấu cứng, phương pháp này ít hiệu quả hơn.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

3.3.2. Thử nghiệm độ bền liên kết dán

Các phương pháp xác định độ bền liên kết dán có thể chia làm hai nhóm lớn: phương pháp phá huỷ và phương pháp không phá huỷ.

a) Phương pháp phá huỷ

Các phương pháp phá huỷ bao gồm việc thử nghiệm các tính chất cơ học, tính chịu nhiệt, bền lâu v.v... mà trong đó xảy ra sự phá huỷ liên kết dán. Chúng gồm các nhóm sau:

– Phương pháp tách không đồng đều

– Phương pháp tách đồng đều

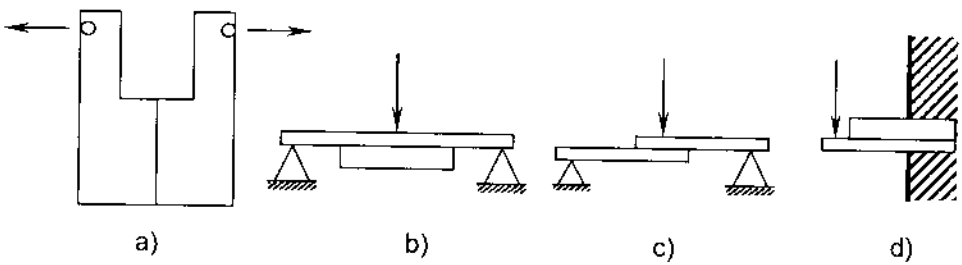
– Phương pháp thử trượt, thường chia ra trượt khi kéo, khi nén và khi quay.

Ngoài ra còn có các phương pháp thử độ bền lâu (tĩnh và động), độ rão cũng như các phương pháp riêng để thử liên kết có dạng hình học đặc biệt như hình trụ hoặc ống rỗng v.v...

** Phương pháp tách không đồng đều*

Một đặc điểm chung của các phương pháp thuộc nhóm này là lực tác dụng (gây phá huỷ) được đặt lệch tâm và do đó tác dụng vào một phía của liên kết mạnh hơn phía kia. Để thử độ bền của liên kết dán các vật liệu cứng thường sử dụng các phương pháp như trong hình 3.5.

Khi áp dụng các phương pháp này, trong liên kết xuất hiện trạng thái ứng suất phức tạp. Giá trị cuối cùng của độ bền phụ thuộc kích thước liên kết, tính chất cơ học của vật liệu được dán và keo (chủ yếu là môđun đàn hồi và các đặc trưng kết dính nội) cũng như độ bền kết dính ngoại keo – chất nền. Giá trị độ bền xác định bằng các phương pháp này thường nhỏ hơn so với phương pháp tách đồng đều hoặc thử trượt.

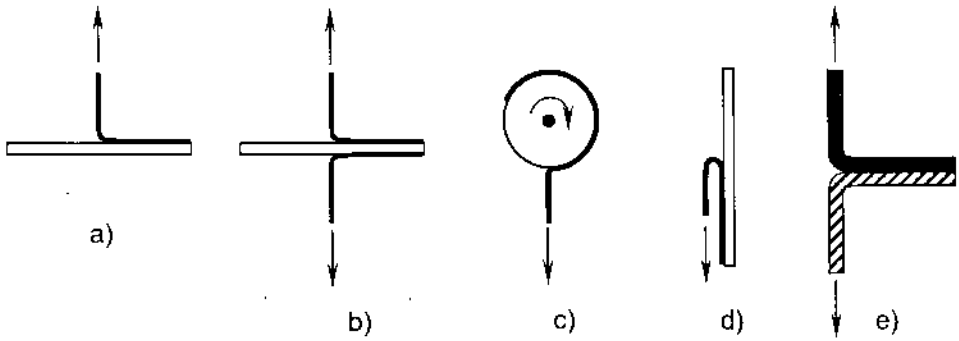


Hình 3.5. *Thử độ bền liên kết bằng phương pháp tách không đồng đều*

a – Kéo lệch tâm; b, c – Uốn liên kết 2 tấm ; d – Uốn côngxon.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trong những liên kết mà một trong hai vật liệu được dán có tính mềm cao hoặc dẻo thì khi thử nghiệm vật liệu này sẽ bị bóc khỏi nền cứng (vật liệu được dán thứ hai). Khi đó, góc hình thành giữa hướng bóc vật liệu mềm và nền cứng (góc kéo bóc) rất quan trọng: góc này càng nhỏ thì độ bền liên kết càng lớn. Nếu góc kéo bằng 0^0 thì liên kết chuyển sang kéo trượt (xem phần các phương pháp thử trượt). Trong hình 3.6 trình bày sơ đồ phương pháp thử kéo bóc (a – d – kéo bóc vật liệu mềm khỏi nền cứng; e – kéo bóc hai vật liệu mềm).



Hình 3.6. *Sơ đồ thử kéo bóc*

Nếu độ bền của một trong hai vật liệu nền nhỏ hơn độ bền của bản thân mối dán thì sự phá huỷ sẽ xảy ra trên chất nền đó và việc thử nghiệm mối dán không có kết quả. Khi đó cần gia cường vật liệu nền kém bền hơn bằng phương pháp thích hợp. Một số phương pháp trình bày trong hình 3.6 đã được tiêu chuẩn hoá.

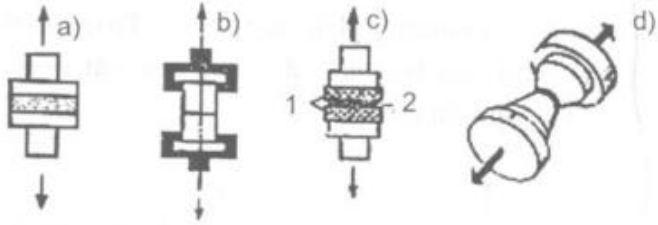
* *Phương pháp tách đồng đều*

Khác với phương pháp tách không đồng đều, trong phương pháp tách đồng đều người ta xác định lực phá huỷ tác động đồng thời lên toàn bộ diện tích dán. Trong phương pháp tách không đồng đều, góc giữa lực tác dụng và bề mặt liên kết có thể thay đổi từ 0 đến 180 độ, còn trong phương pháp tách đồng đều góc này luôn luôn là 90 độ (Hình 3.7).

Thông thường, các bộ phận được dán thường có thiết diện tròn hoặc vuông. Các vật liệu được dán và thử nghiệm bằng phương pháp tách đồng đều có thể là kim loại, gỗ, da, chất dẻo v.v... Ta có thể thử độ bền của liên kết hai vật liệu (Hình 3.7.a,b) hoặc nhiều vật liệu khác nhau (Hình 3.7,c).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trong trường hợp bản thân vật liệu được dán có độ bền nhỏ (như gỗ chẳng hạn), có thể dùng liên kết với thiết diện thay đổi (Hình 3.7 d). Nhờ diện tích dán khá nhỏ, độ bền liên kết sẽ không lớn nên tránh được khả năng phá huỷ bản thân vật liệu được dán.



Hình 3.7. *Một số phương pháp thử nghiệm tách đồng đều.*

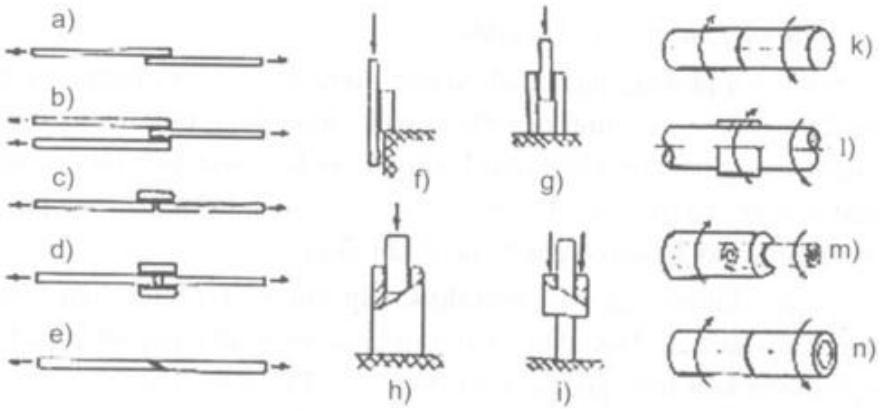
a – Liên kết kim loại – cao su; b – Liên kết kim loại – kim loại;

c – Liên kết các vật liệu nền khác nhau; d – Liên kết có thiết diện thay đổi.

Cần lưu ý rằng trong quá trình thử độ bền liên kết bằng phương pháp tách đồng đều, trong lớp keo vẫn có thể xuất hiện ứng suất trượt. Ngoài ra còn có nguy cơ lực kéo không được đặt đúng theo trục của liên kết và do đó ứng suất sẽ không vuông góc với mặt phẳng liên kết.

** Các phương pháp thử trượt*

Có khá nhiều phương pháp thử trượt trong đó ứng suất phá huỷ được hướng song song với bề mặt dán. Các ứng suất này có thể được tạo ra ở các chế độ tải trọng kéo (Hình 3.8, a – e) nén (Hình 3.8 f – i) hoặc xoắn (Hình 3.8 k – n).



Hình 3.8. *Một số phương pháp thử trượt các liên kết dán*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Các phương pháp thử trượt thường được áp dụng cho các vật liệu nền cứng. Theo một số tiêu chuẩn, các phương pháp này không áp dụng cho vật liệu nền có tính mềm cao như cao su, chất dẻo. Lý do là khi dán chồng các vật liệu này có thể xuất hiện các ứng suất bóc do sự biến dạng của nền. Để tránh hiện tượng này, việc thử nghiệm cần được tiến hành trên các liên kết mà trong đó biến dạng của nền bị loại trừ.

Trên thực tế, bên cạnh ứng suất trượt thường kèm theo cả ứng suất bóc. ứng suất trượt thuần tuý chỉ xuất hiện khi xoắn liên kết ống nối đầu hoặc trụ nối đầu (Hình 3.8, k,n). Ngoài ra, để có kết quả chính xác cần đảm bảo độ dày lớp keo chính xác.

Phương pháp thử trượt được tiêu chuẩn hoá ở hầu như tất cả các nước. Một số phương pháp thử còn đòi hỏi thiết bị thử tương ứng để có thể đạt các kết quả chính xác, lặp lại và có thể so sánh được.

* *Phương pháp thử mỏi*

Thử mỏi cũng là một trong những phương pháp thử phá huỷ. Kết quả thử mỏi cho biết khả năng của liên kết chống lại tác động của tải trọng động. Tải trọng động được đặt vào mẫu với chu kỳ và biên độ nhất định (có thể từ 1 đến 5000 dao động trong một giây và cường độ $10^3 - 10^8$Pa) và có hướng tác dụng song song hoặc vuông góc với mặt phẳng liên kết.

Kết quả thử được biểu thị bằng đơn vị thời gian, nghĩa là số chu kỳ tác động cho đến khi mẫu bị phá huỷ trong điều kiện thử nghiệm cho trước. Mẫu thử mỏi cũng tương tự mẫu thử ở trạng thái tĩnh.

b) Phương pháp thử không phá huỷ

Các phương pháp thử không phá huỷ dựa trên việc sử dụng tia phóng xạ, cộng hưởng âm và siêu âm, bức xạ điện từ, tia hồng ngoại, laser, đo các tính chất vật lý như điện trở, độ dẫn nhiệt v.v...

Khi sử dụng phương pháp thử không phá huỷ thường phải xác định mối tương quan giữa độ bền của liên kết và một số tính chất của liên kết đó. Mối tương quan này càng chính xác thì hiệu quả của phương pháp được sử dụng càng cao.

Trong công nghiệp các tính chất sau thường được đánh giá bằng phương pháp thử không phá huỷ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

– Độ sạch dầu mỡ và các chất bẩn khác của bề mặt (bằng cách đo góc tiếp xúc, năng lượng bức xạ điện tử v.v...).

– Bản chất và độ dày lớp oxyt.

– Tính chất và độ gồ ghề của lớp oxyt.

Các tính chất trên rất quan trọng để tạo nên một liên kết dán chất lượng cao. Nếu đạt được các tính chất tối ưu của bề mặt ta sẽ có một liên kết chắc chắn. Ngoài ra, các tính chất của bản thân keo cũng như độ dày và đồng đều của lớp keo cũng rất quan trọng. Các thông số này được đánh giá bằng nhiều cách như: đo độ dẫn điện và dẫn nhiệt của keo, đo cường độ tia phóng xạ xuyên qua hoặc độ lan truyền của sóng âm v.v.... Các phương pháp này cũng có thể được sử dụng để đánh giá tính chất vật liệu nền.

Việc áp dụng phương pháp thử không phá huỷ có nhiều ưu việt cả về kinh tế và công nghệ. Tuy vậy, nó đòi hỏi công tác chuẩn bị rất kỹ lưỡng bao gồm: xác định tính khả thi của một phương pháp được chọn và sự phù hợp của nó với các đặc trưng cụ thể của liên kết, lựa chọn thông số cần đánh giá, chuẩn bị mẫu chuẩn để so sánh v.v...

Các phương pháp thử không phá huỷ có thể hạn chế một số nhược điểm của phương pháp thử phá huỷ như: mất nhiều thời gian chuẩn bị mẫu, thử nghiệm và xử lý kết quả, tốn nhiều vật liệu để thử v.v... Chúng có thể được tiến hành trong suốt quá trình công nghệ tạo liên kết cũng như có thể kiểm tra từng sản phẩm một. Tuy nhiên, chúng đòi hỏi đầu tư cho thiết bị nhiều hơn và nhân công có trình độ cao hơn so với thử phá huỷ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Chương IV

TÍNH CHẤT SỬ DỤNG CỦA POLYME

Hiệu quả kinh tế cao, một dải rộng các tính chất và khả năng tự động hoá cao các quá trình gia công sản phẩm đã mở rộng đáng kể phạm vi sử dụng các vật liệu polyme.

Trong từng trường hợp cụ thể, căn cứ vào điều kiện sử dụng, bảo quản và chuyên chở mà người ta đề ra một tổ hợp các yêu cầu kỹ thuật nhất định. Tổ hợp này được xác định sau khi đã làm rõ được tính chất nào giảm sút rõ rệt trong điều kiện sử dụng. Ví dụ, đối với các vật liệu kết cấu đó có thể là đặc trưng thay đổi của độ bền theo nhiệt độ – thời gian hoặc nhiệt độ – tốc độ, còn đối với các loại bao bì tiệt trùng thì có thể là tính chất vệ sinh – hoá học.

Việc lựa chọn chế độ gia công sản phẩm đúng đắn phải dựa trên sự xác định định lượng các chỉ tiêu của các tính chất "nguy hiểm" nhất (hàm ý sự suy giảm trong quá trình sử dụng sản phẩm). Sau khi đã chọn được các tính chất trên và phương pháp đánh giá chúng cần xác định giới hạn thay đổi của chúng trong quá trình sử dụng. Bằng cách tăng cường các yếu tố thúc đẩy sự suy giảm nhanh chóng các đặc trưng đã chọn, có thể tạo ra mô hình của quá trình sử dụng trong đó vật liệu mất dần các tính chất cần thiết. Khi thay đổi cường độ tác dụng của các yếu tố có hại người ta có thể đạt tới các giá trị vượt quá phạm vi cho phép trong một khoảng thời gian chấp nhận được. Ví dụ, việc xác định sự phụ thuộc của τ_p (τ_p – thời gian đạt tới giới hạn cho phép của một đặc trưng nào đó) vào nhiệt độ trong đa số trường hợp sẽ cho phép dự đoán được τ_p ở nhiệt độ sử dụng, nghĩa là đặc trưng khả năng làm việc của sản phẩm.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trong phần này ta sẽ xét một số tính chất quan trọng nhất quyết định khả năng làm việc của sản phẩm đi từ vật liệu polyme và các quy luật thay đổi chủ yếu của các tính chất trên dưới tác dụng của các yếu tố khác nhau trong quá trình sử dụng.

Khi xét ảnh hưởng của cấu trúc đến các tính chất sử dụng của vật liệu polyme cần phải tính đến khả năng hình thành cấu trúc trên 3 mức. Trước hết là mức phân tử được đặc trưng bởi cấu tạo hoá học, kích thước, sự đồng đều của cấu trúc, hình dạng và vị trí của các đại phân tử polyme so với các phần tử của các thành phần khác trong hỗn hợp. Các thông tin về cách sắp xếp các nguyên tử và nhóm nguyên tử ở mức này thường nhận được từ các phương pháp phổ khác nhau.

Mức thứ hai là mức ngoại vi phân tử, được xác định bởi mức độ kết tinh, các dạng cấu trúc tinh thể và kích thước của chúng, các dạng cấu trúc ngoại vi phân tử khác, độ linh động và thời gian sống của chúng. Bề mặt của các cấu trúc này được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử và quang học, cũng như bằng các phép phân tích Rontgen và phổ điện tử.

Sự hình thành cấu trúc ở mức thứ ba – mức colloid – quyết định các tính chất sử dụng quan trọng như độ dẫn điện, điện trở khối riêng của polyme compozit, các tính chất quang học và các đặc trưng khác của vật liệu polyme. Mức colloid được đặc trưng bởi sự phân bố ngẫu nhiên của các cấu tử, sự xuất hiện cấu trúc chuỗi từ các hạt chất độn, kích thước và hình dạng của các hạt này. Mức cấu trúc thứ ba thường được kiểm tra bằng các phương pháp hiển vi quang học, mặc dù có thể sử dụng cả một vài phương pháp khác. Ví dụ, khi phân tích sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào hàm lượng độn có thể biết về sự tạo thành các cấu trúc chuỗi của chất độn dẫn điện trong hệ thống.

4.1. ĐỘ BỀN

Trong sản xuất thường có xu hướng tạo ra các sản phẩm chịu được sự phá huỷ của lực cơ học càng lâu càng tốt, nếu thời gian tác động là cố định thì chịu được lực càng lớn càng tốt. Hiển nhiên là độ bền của sản phẩm không chỉ phụ thuộc vào độ bền vật liệu, mà còn phụ thuộc vào kết cấu của sản phẩm và một số yếu tố khác. Tuy vậy, độ bền của vật liệu là một trong những yếu tố quyết định độ bền của sản phẩm. Một điều rất quan trọng là

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

phải nắm được các cách thức điều chỉnh độ bền của vật liệu polyme trong quá trình gia công chúng thành sản phẩm hoặc bán thành phẩm. Khi tổ chức một dây chuyền gia công chất dẻo cần phải biết được cấu trúc hoá học nào sẽ bảo đảm cho các đặc trưng độ bền cho trước của vật liệu trong các điều kiện sử dụng cụ thể, cấu trúc ngoại vi phân tử nào cần được hình thành trong quá trình gia công để có thể tạo ra vật liệu với các chỉ tiêu độ bền cho trước.

Độ bền – đó là tính chất của vật liệu trong những điều kiện xác định có thể tiếp nhận các tác động nào đó (lực cơ học, nhiệt độ, trường điện từ, v.v...) mà không bị phá huỷ. Sự phá huỷ của vật liệu – đó là nó không còn chống lại sự biến dạng gây ra bởi các tác nhân trên. Nếu không có giải thích gì thêm, ta hiểu độ bền ở đây là độ bền cơ học – khả năng của vật thể chống lại sự phá huỷ dưới tác động của các lực cơ học. Để đánh giá độ bền về mặt định lượng, người ta thường sử dụng các đặc trưng khác nhau chia làm 4 nhóm chính:

– Các đặc trưng lực (ứng suất phá huỷ, lực phá huỷ, độ bền mỏi v.v...).

– Các đặc trưng thời gian (độ bền lâu, sức chịu mỏi v.v…).

– Các đặc trưng biến dạng (biến dạng tương đối ứng với các dạng phá huỷ khác nhau).

– Các đặc trưng năng lượng (độ bền va đập, năng lượng bề mặt khi phá huỷ v.v…).

Các đại lượng trên được xác định theo các tiêu chuẩn tương ứng.

Ứng suất phá huỷ chính là đại lượng lực phá huỷ tính trên một đơn vị thiết diện mẫu. Nó sẽ gây ra sự tách mẫu thành nhiều phần trong những điều kiện thử nghiệm đã cho. Ứng suất phá huỷ σ_p có thể được xác định tại những dạng biến dạng khác nhau: kéo, nén, uốn, xoắn. Đại lượng σ_p không những phụ thuộc vào các tính chất của vật liệu polyme mà còn phụ thuộc vào các yếu tố khác như nhiệt độ, tốc độ và thời gian tác dụng lực. Sự phụ thuộc của σ_p vào chế độ biến dạng, nhiệt độ, tốc độ tác dụng lực v.v… thường dẫn đến hậu quả là giá trị σ_p xác định theo phương pháp tiêu chuẩn không phù hợp với giá trị tương ứng với điều kiện sử dụng.

Nếu cho trước một giá trị σ_p cố định, ta có thể xác định thời gian cần thiết để mẫu tách ra nhiều mảnh. Đặc trưng thời gian này của độ bền được gọi là độ bền lâu. Trong chế độ biến dạng theo chu kỳ, độ bền được đánh giá

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

không phải theo thời gian mà theo số chu kỳ biến dạng mẫu chịu được trước khi phá huỷ – đại lượng này được gọi là sức bền chống mỏi. Với một tốc độ tác dụng lực trung bình cho trước trong một chu kỳ (điều này thường được thực hiện trong các thử nghiệm) đại lượng sức bền chống mỏi có thể coi là đặc trưng thời gian vì nó biểu thị thời gian từ lúc bắt đầu tác dụng cho đến khi mẫu bị phá huỷ. Đặc trưng về thời gian làm việc của mẫu được gọi là độ bền lâu động học, còn thuật ngữ "độ bền mỏi" được dùng để chỉ biên độ ứng suất phá huỷ mẫu tương ứng với một số chu kỳ biến dạng cho trước.

Bình thường trong chế độ tác dụng lực theo chu kỳ, các giá trị ứng suất và biến dạng thay đổi theo định luật sin. Trong trường hợp ứng suất và biến dạng theo định luật nào đó phức tạp hơn thì có thể phân tích nó thành tổng các thay đổi hình sin. Các giá trị biến dạng dao động trong khoảng $\varepsilon_{tb} - \Delta\varepsilon$ đến $\varepsilon_{tb} + \Delta\varepsilon$, trong đó ε_{tb} – giá trị biến dạng trung bình, còn $\Delta\varepsilon$ – biên độ biến dạng. Tương tự, ứng suất dao động trong khoảng $\sigma_{tb} - \Delta\sigma$ đến $\sigma_{tb} + \Delta\sigma$ với σ_{tb} – giá trị ứng suất trung bình và $\Delta\sigma$ là biên độ của ứng suất. Như vậy có 4 đặc trưng của chế độ ứng suất động: 2 giá trị động ($\Delta\varepsilon$ và $\Delta\sigma$) và 2 giá trị tĩnh (ε_{tb} và σ_{tb}).

Thông thường có 4 cấp thử nghiệm trong chế độ biến dạng chu kỳ và 2 cấp thử nghiệm đối với tốc độ biến dạng và tác động lực không đổi.

Đối với các đặc trưng năng lượng của độ bền thì mặc dù chúng là năng lượng tiêu thụ để hình thành 1 đơn vị diện tích khi phá huỷ mẫu, nói chính xác chúng vẫn không bằng năng lượng bề mặt. Đó là vì phá huỷ là một quá trình không thuận nghịch về nhiệt động và phần lớn năng lượng tiêu thụ cho việc biến dạng vật liệu tại đỉnh vết nứt phát triển sẽ bị tán phát dưới dạng nhiệt và các năng lượng khác. Ví dụ, độ nhớt va đập được xác định bởi tỷ số giữa sự tiêu hao năng lượng của búa (con lắc) mg(H–h), và mặt cắt ngang của mẫu bị đập vỡ, trong đó m – khối lượng (con lắc) búa, H và h – chiều cao của trọng tâm búa trước và sau khi đập vào mẫu.

4.1.1. Động học quá trình phá huỷ polyme

Ứng suất phá huỷ thường được xác định là ứng suất giới hạn mà tại đó mẫu polyme bị phá vỡ thành nhiều phần nhỏ. Ứng suất này được gọi là "giới hạn bền". Thuật ngữ này được hiểu là sự phá vỡ vật liệu xảy ra khi ứng suất

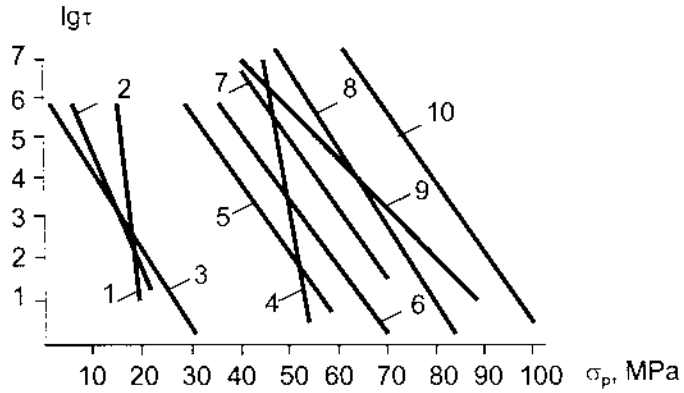
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

đạt tới một giá trị tới hạn nào đó, và khi ứng suất nhỏ hơn giá trị này thì sự phá huỷ không xảy ra.

Tuy vậy, hiện nay khái niệm trên về quá trình phá huỷ không còn đúng nữa vì tất cả mọi vật liệu khi chịu tải trọng lâu dài đều bị phá huỷ ở những ứng suất nhỏ hơn nhiều so với giới hạn bền. Như vậy, khả năng chống lại sự phá huỷ của vật liệu phụ thuộc vào thời gian tác dụng của tải trọng.

Một trong những thông số cơ bản đặc trưng cho độ bền của polyme là độ bền lâu τ . Đó là thời gian kể từ lúc bắt đầu tác dụng lực gây nên biến dạng cho đến khi mẫu bị tách thành từng phần. Độ bền lâu xác định trong điều kiện ứng suất tác dụng không đổi ($\sigma = const$) được gọi là độ mỏi tĩnh học. Nếu độ bền lâu được xác định trong điều kiện tải trọng động thì nó được gọi là độ mỏi động học.

Việc nghiên cứu có hệ thống độ bền lâu của vật liệu polyme được Zhurkov X.N. và trường phái của ông tiến hành, bắt đầu bằng các nghiên cứu độ bền lâu trong chế độ tải trọng tĩnh. Ứng suất phá huỷ được chọn sao cho độ bền lâu của vật liệu thay đổi từ 5 ÷ 10 bậc. Kết quả đo được với các vật liệu khác nhau trình bày trong hình 4.1.



Hình 4.1. *Sự phụ thuộc của độ bền lâu vào ứng suất*

1. Cao su butadien–styren lưu hoá; 2. Polyvinylclorua; 3. Cao su không độn; 4. Lá nhôm mỏng; 5. Thuỷ tinh hữu cơ; 6. Polystyren; 7. Xenlophan; 8. Xenluloit; 9. Axetat xenlulo; 10. Nitrat xenlulo.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

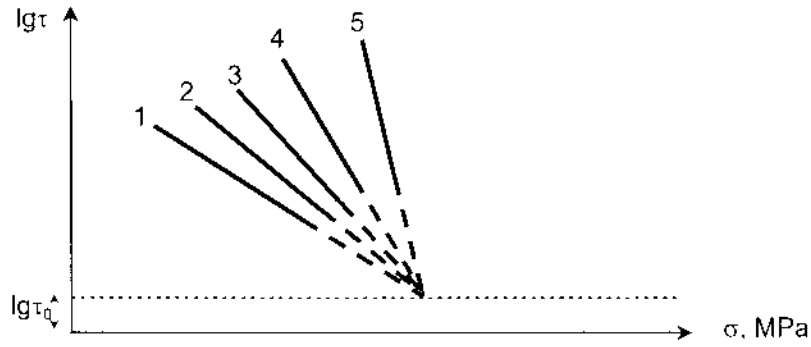
Từ đồ thị hình 4.1 ta thấy rằng logarit độ bền lâu $\lg\tau$ phụ thuộc tuyến tính vào ứng suất và có thể được xác định từ phương trình:

$$\tau = A.e^{a.\sigma_p},$$

trong đó: σ_p – Ứng suất phá huỷ

A, a – Thông số phụ thuộc bản chất vật liệu.

Cần chú ý rằng khi tải trọng vô cùng bé ($\sigma \to 0$) các đường trong hình 4.1 sẽ biến thành đường cong tiệm cận với trục tung, nghĩa là thời gian tồn tại của mẫu sẽ tăng dần lên vô hạn. Tuy nhiên, trong một khoảng ứng suất khá rộng, hàm phụ thuộc $\lg\tau = f(\sigma)$ vẫn là đường thẳng.



Hình 4.2. *Sự phụ thuộc của τ vào ứng suất ở các nhiệt độ:*
1. 80°C; 2. –20°C; 3. –75°C; 4. –120°C; 5. –180°C.

Mối quan hệ $\lg\tau - \sigma$ nếu trên quan sát thấy trong khoảng nhiệt độ rất rộng (Hình 4.2).

Từ hình 4.2 có thể thấy rằng nhiệt độ càng thấp thì độ dốc của đường thẳng càng lớn, nghĩa là A và a càng lớn. Khi nhiệt độ đủ thấp, đường thẳng $\lg\tau = f(\sigma)$ sẽ có độ dốc rất lớn, nghĩa là chỉ cần thay đổi ứng suất rất ít cũng đủ để $\lg\tau$ thay đổi rất nhiều. Điều đó tạo nên cảm giác phá huỷ tức thời và là nguyên nhân xuất hiện khái niệm về sự phá hoại tới hạn và giới hạn bền.

Trên cơ sở số liệu thực nghiệm đối với nhiều vật liệu khác nhau, Zhurkov X.N. đã đưa ra phương trình sau cho độ bền lâu:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\tau = \tau_0 . e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}} , \qquad (4.2)$$

trong đó: τ_0, γ, U_0 – Các thông số quyết định độ bền của vật liệu polyme.

Phương trình (4.2) được gọi là phương trình Zhurkov. Có thể thấy (4.2) sẽ biến thành (4.1) khi đặt $A = \tau_0 . e^{U_0/kT}$ và $a = \gamma/kT$

Phương trình (4.2) không đơn thuần là công thức thực nghiệm. Nó có ý nghĩa vật lý rất lớn khi ta so sánh với phương trình cơ bản của Bolzmann – Frenken:

$$\tau_{eff} \approx \frac{1}{\nu_0} \cdot e^{\frac{\Delta U}{kT}} \qquad (4.3)$$

trong đó: ν_0 – Tần số dao động nhiệt của nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng trong vật thể rắn, bằng $10^{13} s^{-1}$.

kT – Năng lượng trung bình của các dao động nhiệt trên

ΔU – Thế năng, hay còn gọi là thềm hoạt hoá phụ thuộc vào tương tác giữa các nguyên tử.

τ_{eff} – Thời gian hiệu dụng của mọi quá trình hoạt hoá. (Quá trình hoạt hoá là quá trình mà trong đó các nguyên tử phải vượt qua thềm hoạt hoá).

Hiển nhiên là không phải mọi nguyên tử đều vượt qua được thềm hoạt hoá, mà chỉ có những nguyên tử có năng lượng $kT \geq \Delta U$ mới có thể vượt qua. Các nguyên tử này có một động năng dư thừa do sự phân bố không đều năng lượng nhiệt cho các nguyên tử (vì thế còn được gọi là "năng lượng thăng giáng" hoặc "năng lượng không bình ổn").

Với đa số vật thể rắn, bao gồm cả nhiều polyme $\tau_0 = 10^{-12} \div 10^{-13}$s, tức là $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0}$ – thời gian dao động nhiệt của nguyên tử trong chất rắn. Như vậy, đại lượng $U_0 - \gamma\sigma = \Delta U$ chính là thềm thế năng hiệu dụng xác định tốc độ phá huỷ polyme rắn, còn bản thân quá trình phá huỷ là một quá trình hoạt hoá điển hình xảy ra theo thời gian.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Từ phương trình (4.2) logarit hoá ta được:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma\sigma}{2{,}303k} \cdot \frac{1}{T}.$$

Như vậy sự phụ thuộc $\lg \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ là một đường thẳng có tung độ điểm cắt trục tung là $\lg \tau_0$. Điểm cắt này gọi là cực. Theo tang góc nghiêng có thể tính $\Delta U = U_0 - \gamma\sigma$.

Từ hệ thức $\Delta U = U_0 - \gamma\sigma$ ta thấy sự phụ thuộc $\Delta U = f(\sigma)$ là đường thẳng có tung độ điểm cắt trục tung là U_0, còn tang góc nghiêng là γ. Như vậy trên cơ sở số liệu thực nghiệm về sự phụ thuộc của độ bền lâu vào nhiệt độ và ứng suất có thể xác định được các thông số độ bền của polyme U_0 và γ. U_0 gọi là thềm hoạt hoá ban đầu.

Ý nghĩa vật lý của γ được xác định bởi lập luận sau: $\gamma\sigma$ là công do ngoại lực sinh ra khi vật thể bị phá huỷ. Nếu giả thiết rằng liên kết giữa 2 nguyên tử sẽ bị đứt khi khoảng cách giữa tâm của chúng tăng gấp đôi (nghĩa là dịch chuyển một khoảng bằng đường kính nguyên tử l) thì công do ngoại lực sinh ra để làm đứt liên kết sẽ là:

$$\gamma\sigma = f_a . l,$$

trong đó: f_a – Lực tác dụng lên mỗi nguyên tử.

Nếu tải trọng được chia đều cho mọi nguyên tử trong thiết diện ngang của vật thể thì lực tác dụng lên mỗi nguyên tử sẽ xấp xỉ $\sigma.l^2$. Khi đó:

$$\gamma\sigma \approx \sigma \cdot l^3 \text{ hay } \gamma \approx l^3 \approx V_a,$$

trong đó: V_a – Thể tích nguyên tử.

Đối với nhiều loại vật liệu, γ lớn hơn V_a hàng chục, thậm chí hàng trăm lần. Điều đó có nghĩa là tải trọng phân bố trong vật thể không đều. Có thể thấy tại những vị trí xảy ra sự phá huỷ, ứng suất lớn hơn giá trị ứng suất trung bình trong vật thể rất nhiều. Vì vậy, tỷ số γ/V_a có thể được xem như "hệ số quá tải". Hiện tượng quá tải như vậy có thể xuất hiện do sự không đồng đều của vật liệu luôn luôn tồn tại trong các vật thể rắn. Những vùng không đồng đều có kích thước lớn hơn nhiều so với nguyên tử và khoảng

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

cách giữa các nguyên tử, tức là chúng thuộc về các cấu trúc ngoại vi nguyên tử và ngoại vi phân tử.

Tóm lại, thông số γ phản ánh cấu trúc vật thể, giá trị của nó thay đổi theo sự thay đổi cấu trúc, ví dụ như trong các quá trình ủ, dẻo hoá, định hướng v.v... Vì vậy, γ được gọi là thông số nhạy cảm cấu trúc.

Giải phương trình (4.2) theo σ_p ta có:

$$\sigma_p = \frac{U_0}{\gamma}\left(1 - \frac{RT}{U_0}\ln\frac{\tau}{\tau_0}\right). \tag{4.4}$$

Có thể thấy rõ ảnh hưởng của U_0 và γ đến ứng suất phá huỷ vật liệu. Năng lượng hoạt hoá phá huỷ U_0 càng lớn thì ứng suất phá huỷ σ_p càng lớn; cấu trúc càng hoàn hảo và tải trọng càng phân bố đều trong vật thể thì γ càng nhỏ và σ_p càng cao.

Phương trình (4.2) đúng cho rất nhiều polyme. Tuy nhiên, khi mở rộng khoảng nhiệt độ và ứng suất, đặc biệt là khi thử nghiệm các polyme mà cấu trúc của chúng thay đổi trong quá trình biến dạng thì phương trình (4.2) sẽ bị sai lệch đi. Sự sai lệch thể hiện ở chỗ cực (có tung độ $\lg\tau_0$) bị dịch chuyển và giá trị τ_0 sẽ khác với $10^{-12} \div 10^{-13}$s. Trong nhiều trường hợp sự phụ thuộc $\lg\tau = f(\sigma_p)$ không phải đường thẳng mà là đường cong, hoặc trên đường cong $\sigma_p = f(T)$ xuất hiện điểm gãy. Ví dụ, với cao su, phương trình Zhurkov không áp dụng được, mà phải dùng phương trình Barteniev:

$$\tau = B.\ \sigma^{-b}, \tag{4.5}$$

trong đó: B, b – Hằng số.

Sự phụ thuộc của độ bền cao su vào nhiệt độ thể hiện bằng phương trình thực nghiệm

$$\tau = C\ \sigma^{-b}.e^{U_0/RT}, \tag{4.6}$$

trong đó: U_0 và C – Hằng số phụ thuộc cấu tạo hoá học cao su và cấu trúc cao su sau khi lưu hoá.

Đối với cao su, khác với các vật thể rắn, ứng suất hầu như không ảnh hưởng đến năng lượng hoạt hoá U_0 mà chỉ ảnh hưởng đến thành phần trước cơ số e.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Từ những điều trên có thể thấy rằng độ bền của vật liệu polyme mang đặc trưng thời gian. Do đó, các khái niệm giới hạn bền, ứng suất phá huỷ v.v... chỉ là quy ước. Ví dụ chỉ có thể nói đến một ứng suất phá huỷ cụ thể của vật liệu polyme khi chỉ rõ thời gian cụ thể mà vật liệu đó phải chịu tải trọng.

4.1.2. Cơ chế phá huỷ polyme. Thuyết dao động không bình ổn của độ bền

Từ lâu người ta đã thử tính toán độ bền các vật thể rắn bằng cách tính các lực liên kết của các phần tử trong vật thể (nguyên tử, ion v.v...). Tuy nhiên, độ bền tính toán được (gọi là độ bền lý thuyết) thường lớn hơn độ bền đo được (gọi là độ bền kỹ thuật) tới khoảng 2 bậc.

Để giải thích sự khác biệt trên, Griffith đề ra giả thiết về sự tồn tại của các vết nứt (khuyết tật) trong vật thể, đặc biệt là trên bề mặt. Theo Griffith, ứng suất tập trung trên vết nứt vượt xa ứng suất trung bình trên mẫu, và mẫu sẽ bị phá huỷ khi ứng suất tập trung trên vết nứt vượt qua giá trị tới hạn. Giả thiết này được chứng minh bởi thí nghiệm của Iôphê và cộng sự: khi kéo mẫu tinh thể muối ăn đồng thời hoà tan bề mặt mẫu bằng nước nóng (nhằm xoá bỏ các vết nứt trên bề mặt), độ bền của mẫu tăng vọt từ 4 lên tới 1500MPa. Cũng như vậy, khi xử lý bề mặt sợi thuỷ tinh bằng axit HF, độ bền của nó tăng gấp nhiều lần.

Tuy nhiên, thuyết Griffith không tính tới yếu tố thời gian, do đó khái niệm ứng suất phá huỷ tới hạn trở nên không xác định: mẫu có thể bị phá huỷ ở những giá trị ứng suất khác nhau nếu thời gian tác động của tải trọng khác nhau.

Việc nghiên cứu một cách có hệ thống độ bền lâu của các vật liệu khác nhau cả về tính chất lẫn cấu trúc đã cho phép phát triển lý thuyết dao động nhiệt không bình ổn để giải thích đặc trưng động học của sự phá huỷ và độ bền. Từ phương trình Zhurkov (4.2) có thể thấy độ bền lâu của vật liệu phụ thuộc vào nhiệt độ và ứng suất như nhau – cả hai thông số đều ở số mũ của phương trình. Điều này cho thấy chính năng lượng nhiệt, mà cụ thể là sự dao động của nó đóng vai trò chủ yếu trong quá trình phá huỷ. Tại những vị trí trong vật thể mà năng lượng dao động nhiệt vượt quá năng lượng liên kết thì liên kết sẽ đứt. Ứng suất bên ngoài sẽ tạo điều kiện để tích luỹ các dao động nhiệt theo một hướng và giảm năng lượng hoạt hoá của sự phá huỷ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Tính chất cơ học đặc biệt của polyme (độ bền cao kết hợp với biến dạng lớn) là do sự tồn tại của 2 dạng liên kết bên trong vật liệu: liên kết hoá học có năng lượng cao và liên kết giữa các phân tử với năng lượng thấp và độ dài lớn hơn. Các số liệu về độ bền lâu của polyme cho phép tính được U_0 khoảng 120 – 220kJ/mol, tương đương với năng lượng hoạt hoá của phản ứng hoá học. Trong nhiều trường hợp, giá trị năng lượng hoạt hoá này không phụ thuộc vào các thay đổi cấu trúc của polyme (thay đổi cấu trúc thường ảnh hưởng đến liên kết giữa các phân tử). Điều đó cho phép giả thiết là khi chịu tải các liên kết hoá học trong polyme bị căng và các liên kết căng nhất sẽ bị đứt dưới tác động của dao động nhiệt.

Như vậy, quá trình tạo thành vết nứt và phá huỷ polyme có thể giải thích như sau: dưới tác dụng của ứng suất bên ngoài, các liên kết hoá học trong polyme bị căng lên. Các dao động nhiệt không ổn định làm tăng đột ngột năng lượng và làm đứt liên kết hoá học. Xác suất đứt liên kết được xác định bởi thừa số $e^{\frac{U_0-\gamma\sigma}{kT}}$. Nhiệt độ càng cao thì xác suất đứt liên kết càng lớn. Khi nhiệt độ không cao lắm, ứng suất đặt vào mẫu càng lớn thì liên kết càng mau đứt hơn (năng lượng hoạt hoá giảm $\gamma\sigma$). Như vậy, sự phá huỷ polyme chủ yếu do dao động nhiệt xác định; các yếu tố bên ngoài chỉ ảnh hưởng đến hướng của quá trình.

Số lượng các liên kết quá tải không nhiều nhưng chúng có vai trò quyết định trong quá trình phá huỷ. Trong polyme tinh thể, chúng xuất hiện ở các phần vô định hình, trên các phân tử nối giữa các vùng tinh thể. Chính ở vùng này, nơi chủ yếu là các phân tử bị đứt sẽ xuất hiện các vết nứt mầm (vết nứt siêu vi mô) kích thước khoảng 10 đến 10^4Å. Các vết nứt này có dạng đĩa nằm vuông góc với hướng tải trọng. Chúng chỉ xuất hiện khi có tải trọng và không mất đi khi tháo tải. Những vết nứt mầm có thể hoà nhập với nhau tạo thành vết nứt vi mô nhìn thấy được trên bề mặt vật thể qua kính hiển vi quang học.

Vết nứt mầm và vết nứt vi mô không xuất hiện tức thời khi tải trọng đặt lên mẫu mà chỉ xuất hiện sau một khoảng thời gian nào đó. Sau đó các vết nứt này lớn dần lên, đồng thời trong mẫu xuất hiện các vết nứt mới, vì vậy kích thước các vết nứt rất khác nhau. Tốc độ xuất hiện vết nứt (là số

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

lượng vết nứt xuất hiện trên 1 cm^2 bề mặt trong 1 giây) và tốc độ phát triển vết nứt (là sự tăng độ dài vết nứt thấy được qua kính hiển vi trong một giây) phụ thuộc vào nhiệt độ và ứng suất. Nhiệt độ càng cao và ứng suất càng lớn thì cả hai tốc độ trên càng tăng. Sau khi đạt tới một giới hạn nào đó số lượng vết nứt sẽ không tăng nữa nhưng kích thước của chúng vẫn tiếp tục tăng. Kết quả là trong mẫu xuất hiện những vết nứt lớn nhất gọi là vết nứt trục. Tốc độ phát triển vết nứt trục tăng rất nhanh theo ứng suất. Ứng suất tại đỉnh các vết nứt này lớn hơn ứng suất trung bình của mẫu rất nhiều. Do đó vết nứt nhanh chóng phát triển xuyên qua toàn bộ thiết diện và mẫu bị phá huỷ.

Sự phá huỷ xảy ra dưới tác dụng của cả ứng suất ngoại và ứng suất nội. Trong một số trường hợp vật liệu polyme bị nứt vỡ chỉ bởi ứng suất nội. Ứng suất nội là ứng suất xuất hiện trong quá trình chế tạo mẫu và thiết lập lại cân bằng trong đó. Ví dụ, mẫu polystyren có ứng suất nội có thể sẽ bị nứt khi ngâm vào dung môi.

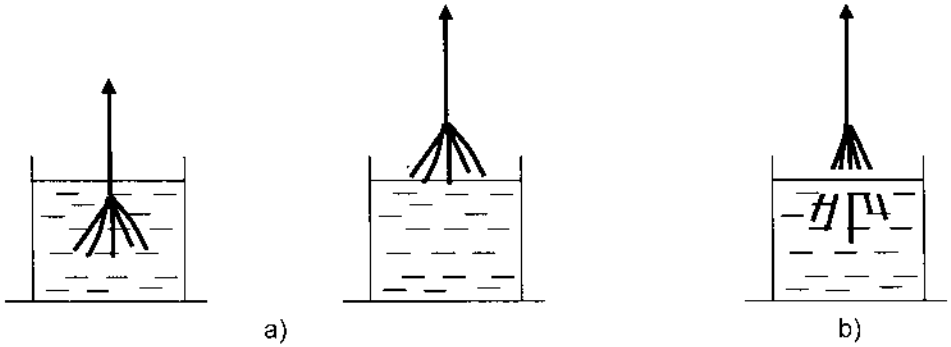
Sự nứt vỡ của vật liệu polyme phụ thuộc rất lớn vào phương pháp gia công. Các ứng suất kéo còn lại trong vật liệu sau quá trình ép hoặc các công đoạn công nghệ khác gây ra sự nứt vỡ mạnh nhất. Trong ví dụ với mẫu polystyren nói trên, nếu trên các lớp bề mặt có ứng suất nén thì mẫu sẽ không nứt khi ngâm vào dung môi. Vì vậy, mẫu được xử lý nhiệt luôn luôn có độ bền chống nứt cao hơn.

4.1.3. Ảnh hưởng của các yếu tố cấu trúc và công nghệ tới độ bền

Độ bền cũng như các tính chất khác của vật liệu polyme được xác định bởi các thông số cấu trúc: khối lượng phân tử, sự phân bố phân tử theo khối lượng, mức độ phân nhánh hoặc khâu mạch của đại phân tử, mức độ và chiều định hướng, loại liên kết hoá học trong phân tử, loại cấu trúc ngoại vi phân tử, mức độ kết tinh v.v...

Để giải thích ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến độ bền polyme ta hãy xét một mô hình phá huỷ polyme đơn giản (Hình 4.3). Đại phân tử trong mô hình này được biểu thị như một chùm sợi được nhúng trong môi trường có độ nhớt cao.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



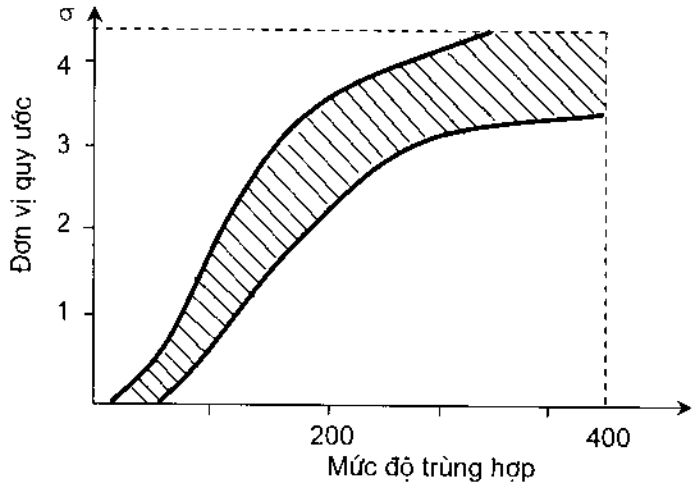
Hình 4.3. *Mô hình phá huỷ polyme*

Khi nhiệt độ T_1 đủ cao hoặc tốc độ kéo chùm sợi v_1 khá bé, ta có thể kéo chùm sợi ra khỏi cốc mà không làm đứt nó. (Hình 4.3,a). Trường hợp này là mô hình của cơ chế trong đó sự phá huỷ được xác định bởi sự phá vỡ các cấu trúc ngoại vi phân tử. Khi nhiệt độ là $T_2 < T_1$ hoặc tốc độ kéo $v_2 > v_1$ chùm sợi có thể bị đứt khi kéo khỏi cốc vì ở nhiệt độ đủ thấp, tần số phá vỡ các liên kết giữa phân tử trong polyme khá bé và một số lớn các liên kết này sẽ còn nguyên vẹn khi kéo chùm sợi ra. Nếu đại phân tử có độ dài đủ lớn thì năng lượng liên kết giữa các phân tử tính gộp theo độ dài các phân tử trong một cấu trúc ngoại vi phân tử sẽ lớn hơn năng lượng liên kết hoá học trong bản thân mạch phân tử. Do đó, dưới tác dụng của lực bên ngoài đại phân tử sẽ bị phá vỡ ở các liên kết hoá học trong mạch, giống như việc đứt chùm sợi khi kéo nhanh ra khỏi cốc (Hình 4.3,b). Như vậy cơ chế phá huỷ ở đây tương ứng với sự phá vỡ các liên kết hoá trị chính trong mạch.

Khi xét sự phá huỷ của polyme thực tế không định hướng, vai trò các lực liên kết giữa các phân tử được chứng minh như sau: nếu tăng cường độ liên kết giữa các phân tử, ví dụ thay phân tử hydrô trong mạch bởi phân tử clo mà vẫn giữ nguyên mức độ khâu mạch phân tử, độ bền của vật liệu sẽ tăng lên.

Quay trở lại mô hình trên (Hình 4.3) có thể thấy rằng chùm sợi càng dài (tương ứng khối lượng phân tử polyme càng lớn) thì tổng năng lượng của các liên kết giữa các phân tử cần phải phá vỡ khi kéo chùm sợi càng lớn. Vì vậy, độ bền polyme sẽ tăng theo sự tăng khối lượng phân tử đến một giới hạn nào đó. (Hình 4.4).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



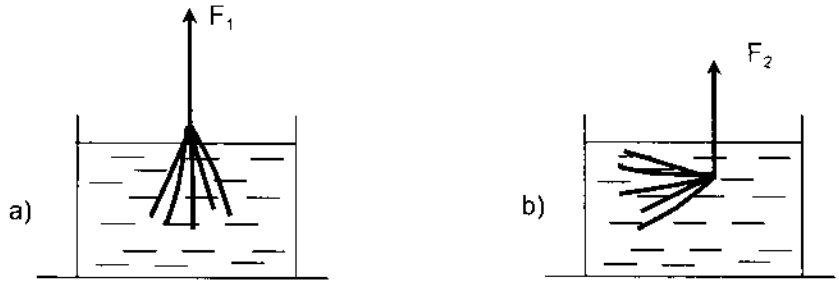
***Hình 4.4**. Sự phụ thuộc của độ bền vào mức độ trùng hợp (khối lượng phân tử).*

Khi khối lượng phân tử đủ lớn, độ bền tổng hợp của các liên kết giữa các phân tử sẽ lớn hơn độ bền của các liên kết tạo thành bởi ái lực hoá học (lực hoá trị). Khi đó độ bền không còn do tương tác giữa các phân tử quyết định nữa, mà bắt đầu phụ thuộc vào liên kết hoá học trong mạch, nghĩa là do cấu tạo hoá học của polyme quyết định. Vì vậy, nếu vẫn tiếp tục tăng khối lượng phân tử thì độ bền cũng không tăng thêm nữa. Trên hình 4.4, đường giới hạn trên của phần gạch chéo thuộc về các polyamid đặc trưng bởi tương tác mạnh giữa các phân tử, còn đường giới hạn dưới thuộc về các polyolephin.

Ngoài giá trị khối lượng phân tử trung bình, mức độ phân nhánh và độ đa phân tán về khối lượng của phân tử cũng có ảnh hưởng đến độ bền. Nếu vì một lý do nào đó trong phân tử xuất hiện sự phân nhánh (sự khâu mạch, phản ứng chuyển mạch v.v...) thì sự phân nhánh càng nhiều khuyết tật trong cấu trúc sẽ càng lớn. Các khuyết tật này do các đầu mút phân tử không được định hướng trong quá trình kéo dãn tạo ra.

Sự định hướng của các mắt xích phân tử và của cả phân tử nói chung cũng làm tăng độ bền (Hình 4.5).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 4.5. *Mô hình phá huỷ polyme định hướng (a) và không định hướng (b) theo lực tác dụng.*

Điều này xảy ra cũng do chuyển từ cơ chế phá huỷ này sang cơ chế khác. Theo mô hình nói trên (Hình 4.5), sự phá huỷ polyme định hướng và không định hướng có thể biểu thị bởi sự rút chùm sợi đặt dọc và ngang chiều tác dụng lực. Khi định hướng các mắt xích phân tử và các mạch phân tử chủ yếu theo hướng tác dụng lực (Hình 4.5,a), muốn tách các phân tử ra khỏi nhau cần đồng thời cắt đứt tất cả các liên kết giữa các phân tử. ở trường hợp sau (Hình 4.5,b) không nhất thiết các liên kết giữa các phân tử bị phá vỡ đồng thời dọc theo chùm sợi. Trong quá trình phá huỷ, chủ yếu các tương tác giữa các phân tử có năng lượng nhỏ hơn năng lượng liên kết hoá học khoảng 1 bậc sẽ bị phá vỡ.

Ảnh hưởng của cấu trúc đến độ bền được thể hiện đặc biệt rõ rệt khi so sánh các mẫu polyme có mức độ định hướng khác nhau. PE mạch thẳng có độ định hướng cao nhất (siêu định hướng) cũng đồng thời có độ bền cao nhất ($\sigma_p = 1000$MPa).

Sợi PE có giá trị độ bền và môđun đàn hồi cao được chế tạo bằng cách ép đùn hỗn hợp nóng chảy qua đầu phun với đường kính 0,23 hoặc 0,33 mm. Mức độ kéo sợi được điều chỉnh bằng cách thay đổi tần số quay của trục nạp liệu. Độ bền của sợi chịu ảnh hưởng rất lớn của khối lượng phân tử trung bình số $\overline{M}_n$ nhưng lại ít chịu ảnh hưởng bởi khối lượng phân tử trung bình khối $\overline{M}_w$. Một trong những điều kiện bắt buộc để có độ bền cao là phải dùng PE với $\overline{M}_n > 22000$. Nhiệt độ đầu phun càng cao thì độ bền của sợi càng lớn. Nhiệt độ bắt đầu phân huỷ nhiệt của polyme (~ 350^{0}C) được coi là

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

giới hạn. Ảnh hưởng của nhiệt độ tại cổ nạp liệu là không đáng kể. Độ bền của sợi còn phụ thuộc vào tốc độ kéo chúng và đạt cực đại ở một khoảng tốc độ kéo xác định.

Hiện nay đã hình thành một số hướng điều chế sợi có độ bền cao và môđun cao. Một trong những hướng đó là lựa chọn các điều kiện tối ưu để kéo sợi các hệ polyme trong trạng thái kết tinh một phần. Việc lựa chọn như vậy phải bảo đảm mức độ hoàn thiện cao các cấu trúc tinh thể – vô định hình và độ đồng nhất khá lớn trong pha vô định hình. Các tính chất đặc biệt của sợi PE điều chế theo công nghệ nêu trên có thể được minh họa theo mô hình sau: những sợi được gia cường có thể coi như một tinh thể liên tục mà trong đó các vùng không trật tự được sắp xếp cách quãng theo chu kỳ.

Một hướng khác là sử dụng các tác động bên ngoài lên dung dịch polyme hoặc polyme nóng chảy đủ mạnh để gây ra sự thay đổi hình thái sắp xếp của đại phân tử và sự kết tinh rõ rệt trên các mạch duỗi thẳng. Theo quan điểm công nghệ hướng này rất hiệu quả.

Như vậy, trật tự của cấu trúc phân tử và sự định hướng các đại phân tử theo hướng lực kéo là những yếu tố quan trọng nhất xác định độ bền polyme.

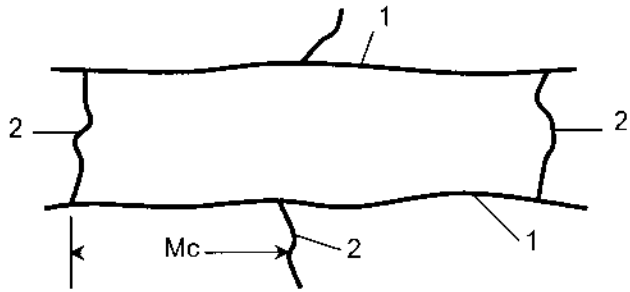
Có thể nêu một số phương pháp thực nghiệm điều chế sợi có độ bền cao dựa trên sự kết tinh các mạch duỗi thẳng như sau: 1. Kết tinh từ dung dịch polyme loãng dưới tác dụng của lực trượt; 2. Ép đùn polyme nóng chảy trong điều kiện gradient nhiệt độ cực đại. Sợi được hình thành ngay trong quá trình tạo thể nóng chảy khi đi vào đường dẫn ra lỗ ép ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy polyme một chút, còn sự kết tinh xảy ra do sự kéo và làm lạnh dòng chảy ở phần thu nhỏ dần của đường dẫn. Như vậy từ lỗ ép đi ra sẽ là sợi đã kết tinh trên các mạch duỗi thẳng; 3. Đóng rắn định hướng polyme. Bản chất phương pháp như sau: sợi hình thành từ thể nóng chảy được kéo ra khi còn ở trạng thái lỏng, độ kéo này được duy trì ở một nhiệt độ cho trước, do đó các tinh thể sẽ được hình thành trên các phân tử duỗi thẳng.

Để chế tạo loại chỉ có độ bền cao người ta còn sử dụng sợi PET đường kính 0,48 mm với độ kết tinh 1,8%, xử lý chúng bằng phương pháp ủ nhiệt từng vùng. Phương pháp này gồm 2 giai đoạn: kéo từng vùng và ủ nhiệt từng vùng. Việc kéo từng vùng là để đảm bảo khả năng định hướng tối đa của các đại phân tử trong khi độ kết tinh là tối thiểu. Việc ủ nhiệt tiếp theo là để tạo

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

ra sợi có độ định hướng lớn và mức độ kết tinh cao. Giá trị môđun E và độ bền kéo σ của sản phẩm thu được sẽ tăng dần theo thứ tự các chế độ xử lý như sau: ủ nhiệt ở trạng thái bình thường < ủ nhiệt ở một độ dãn dài cố định < ủ nhiệt khi có ứng suất < ủ nhiệt từng vùng. Giá trị độ dãn dài ε giảm dần theo chiều ngược lại.

Mức độ định hướng trong các vùng vô định hình đóng vai trò quyết định trong việc tăng E và σ. Bản thân việc tăng mức độ kết tinh không nhất thiết kèm theo tăng E và σ. Sau khi ủ nhiệt từng vùng, độ linh động của phân tử trong các vùng vô định hình của sợi giảm đi nhiều hơn so với sợi được ủ nhiệt bằng phương pháp khác. Khi đó trong các vùng vô định hình mạch phân tử nằm ở trạng thái duỗi thẳng, định hướng cao và được tập hợp. Như vậy, các yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến độ bền polyme là sự định hướng mạch phân tử trong các vùng vô định hình, số lượng và tỷ lệ các phân tử xuyên qua các vùng cũng như phân bố của chúng theo độ dài và độ căng.



Hình 4.6. *Sơ đồ mạch không gian của polyme.*

1. Mạch chính; 2. Liên kết ngang

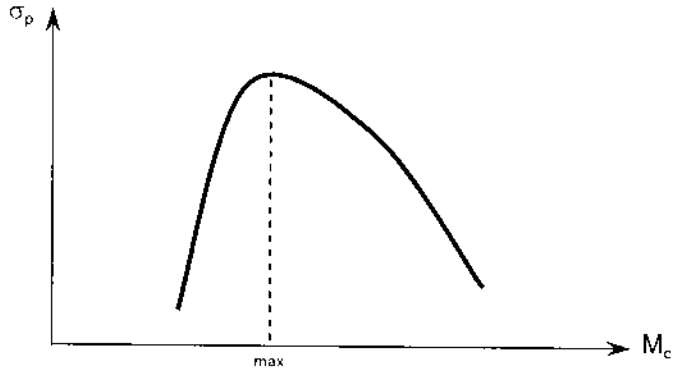
Việc kéo và định hướng mạch phân tử cũng có thể được thực hiện bằng cách ép đùn polyme dưới áp suất cao (500 – 800 MPa). Hiện nay các loại sợi có độ bền cao và môđun cao đã được điều chế từ các dung dịch và thể nóng chảy của các polyme mạch mềm dẻo.

Trong các trường hợp nêu trên đều có hiện tượng "tự gia cường" polyme bởi phần đại phân tử được định hướng tối đa dọc theo hướng tác dụng của ngoại lực. Các phân tử duỗi thẳng được cố định lại, ví dụ khi polyme hoá dung môi, sẽ đảm bảo sự định hướng cục bộ, trật tự cục bộ. Mỗi phân tử như vậy có thể coi như một "vi sợi" với môđun đàn hồi cỡ 10^5 MPa.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Cấu trúc mạng không gian cũng có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất cơ học của polyme. Trong trường hợp này, tương quan giữa khối lượng phân tử của đoạn phân tử giữa 2 liên kết ngang (M_c) và của đoạn (M_s) có vai trò rất lớn.

Nếu $M_c >> M_s$, các liên kết ngang thưa thớt không cản trở các đoạn phân tử duỗi thẳng ra khi bị tác dụng lực kéo, đồng thời loại trừ biến dạng chảy. Do đó, phần vật liệu được định hướng hoặc kết tinh sẽ tăng lên khi số lượng liên kết ngang tăng, kết quả là độ bền tăng. Khi mật độ mạng không gian đạt tới một giá trị nhất định, việc tăng số lượng các liên kết ngang bắt đầu cản trở quá trình định hướng: M_c càng nhỏ thì khả năng định hướng của đoạn mạch càng giảm và độ bền càng nhỏ. Trên đồ thị, phụ thuộc của độ bền vào M_c ta thấy rõ tính chất cực trị của nó (Hình 4.7).



Hình 4.7. *Sự phụ thuộc của độ bền cao su tự nhiên vào mật độ mạng không gian.*

Vị trí điểm cực đại ($M_{c\max}$) và chiều cao của nó ($\sigma_{p\max}$) phụ thuộc vào bản chất và khả năng kết tinh của polyme và nhiệt độ nóng chảy của polyme mạch thẳng tương ứng. Polyme càng dễ kết tinh và có nhiệt độ nóng chảy càng cao thì điểm cực đại càng dịch về phía M_c lớn và giá trị cực đại $\sigma_{p\max}$ càng lớn. Nếu polyme dễ kết tinh ở nhiệt độ thường thì độ bền lớn nhất quan sát được khi không có mạng không gian. Càng tăng mật độ mạng không gian thì độ bền càng giảm.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Một trong những biện pháp đầu tiên để nâng cao độ bền của các hệ polyme là sử dụng các chất độn tăng cường. Vai trò quyết định trong việc phát triển hướng này thuộc về phát minh của X.V. Lebedev về tác dụng tăng cường của một số loại cacbon kỹ thuật đối với cao su butadien. Những loại cacbon kỹ thuật có khả năng tạo cấu trúc chuỗi trong cao su có thể tăng độ bền cao su lên một bậc nếu được dùng ở nồng độ tối ưu. Những cấu trúc chuỗi xuyên suốt vật thể polyme, tạo nên hệ thống gia cường 3 chiều. Các chuỗi gia cường bằng các hạt cacbon nhỏ được tạo ra bởi sự định hướng của elastome trên bề mặt các chuỗi này.

Một phương pháp khác cũng rất phổ biến là đưa vào hệ polyme các loại sợi môđun cao. Tổng hợp năng lượng liên kết dọc theo chiều dài sợi có thể vượt quá năng lượng liên kết hoá học trong nó. Khi đó độ bền sẽ phụ thuộc rất lớn vào độ bền của bản thân sợi độn. Một trong những loại chất độn như vậy được sử dụng có hiệu quả là sợi graphit. Loại sợi này có độ bền kéo ở nhiệt độ phòng là 2800 – 3000MPa, môđun đàn hồi 250 – 300 GPa, khối lượng riêng gần 1500kg/m^3. Sợi có độ mềm dẻo đủ lớn, cho phép chế tạo các loại vật liệu polyme bền vững mà không giòn.

Một yếu tố có ảnh hưởng đến độ bền polyme là mức độ phân nhánh và độ đa phân tán của đại phân tử. Trong quá trình polyme hoá, độ dài mạch phân tử chính của polyme phân nhánh phát triển khá chậm. Do đó việc polyme bị yếu đi do số lượng khuyết tật trong cấu trúc tăng lên có thể triệt tiêu sự tăng độ bền do khối lượng phân tử tăng lên.

Ở những giá trị khối lượng phân tử trung bình đủ lớn độ bền của polyme thường ít phụ thuộc vào độ đa phân tán. Trong một số trường hợp, các chỉ số tính chất cơ học của hỗn hợp các phân đoạn với khối lượng phân tử khác nhau có thể tính như giá trị trung bình của các chỉ số đó trong từng phân đoạn.

$$\overline{X}_{tb} = \frac{\sum X_i W_i}{\sum W_i},$$

trong đó: W_i – phần khối lượng của phân đoạn i có chỉ số tính chất cơ học X_i.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến độ bền lâu của polyme được giải thích bởi sự thay đổi của hệ số nhạy cảm cấu trúc γ trong phương trình độ bền lâu. γ phụ thuộc vào mức độ polyme hoá n theo công thức:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_\infty} - \frac{P}{\gamma_\infty} \cdot \frac{1}{n},$$

trong đó: γ_∞ – Giá trị γ của mẫu polyme có khối lượng phân tử vô cùng lớn.

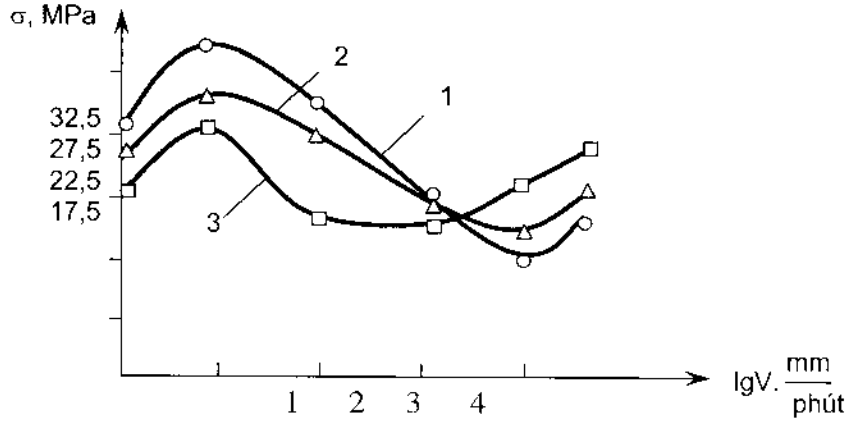
n – Mức độ polyme hoá

P – Hằng số.

Sự điều hoà cấu trúc có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền của polyme. Trong các điều kiện khác như nhau thì polyme cấu tạo điều hoà có độ bền cao hơn cả. Cấu tạo hoá học điều hoà tạo nên những tiền đề cần thiết để hình thành các yếu tố cấu trúc trong mạng tinh thể và trong các cấu trúc ngoại vi phân tử với độ phức tạp khác nhau. Đối với các polyme như PP, sự phân bố các nhóm thế trong mạch chính có ý nghĩa rất lớn. Mức độ kết tinh của PP phụ thuộc chính vào sự phân bố điều hoà nhóm thế của nó. Phần kết tinh thường bền hơn phần vô định hình và có thể xem rằng trong polyme kết tinh một phần thì phần kết tinh đóng vai trò chất độn và việc tăng mức độ kết tinh làm polyme bền vững hơn. Sự thay đổi tỷ lệ các phân đoạn izotactic, syndiotactic và atactic trong polyme đôi khi có ảnh hưởng đến độ bền mạnh hơn là thay đổi thành phần hoá học của nó. Ví dụ, có thể chế tạo mẫu PP izotactic với ứng suất phá huỷ 700 MPa, trong khi mẫu PP atactic có độ bền thấp hơn gần hai bậc. Sự tăng mật độ kết bó của các yếu tố cấu trúc trong polyme, về nguyên tắc, làm tăng độ bền. Mật độ của phần kết tinh trong polyme luôn luôn cao hơn mật độ của phần vô định hình.

Khi tỷ lệ giữa các phần tinh thể và vô định hình trong polyme là cố định thì đặc điểm của các cấu trúc ngoại vi phân tử có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền. Tuỳ thuộc vào điều kiện sử dụng, các cấu trúc khác nhau có thể là tối ưu để có độ bền cao nhất. Ví dụ, khi nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc ngoại vi phân tử đến độ bền của polypropylen đã phát hiện sự phụ thuộc không đơn điệu của ứng suất phá huỷ vào tốc độ kéo (Hình 4.8).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



***Hình 4.8**. Sự phụ thuộc của độ bền vào tốc độ kéo ở các chế độ xử lý nhiệt*

1. Tôi; 2. Ép nóng; 3. Ủ.

Các dạng cấu trúc ngoại vi phân tử khác nhau của PP có thể được tạo thành bằng cách thay đổi chế độ xử lý nhiệt của mẫu. Về mức độ kết tinh các mẫu đều xấp xỉ như nhau (50%). Mẫu thứ nhất được tạo thành từ PP nóng chảy ở 170^{0}C không có áp suất dư, sau đó làm lạnh thật nhanh (tôi) trong nước đá khoảng 5 – 10 phút. Các cấu trúc tinh thể được hình thành dưới dạng các hạt nhỏ. Mẫu thứ hai được tạo thành bằng cách ép trong 7 phút ở 170^{0}C dưới áp suất 10 MPa, sau đó làm nguội đến 145^{0}C trong vòng 15 – 20 phút không giảm áp suất. Cuối cùng mẫu được để nguội ngoài không khí đến nhiệt độ phòng trong 15 phút. Cấu trúc tinh thể của mẫu loại này đặc trưng bởi tổ hợp các spherulit nhỏ. Mẫu thứ ba được tạo thành từ PP nóng chảy ở 170^{0}C, duy trì nhiệt độ 140^{0}C trong 3,5 giờ ủ trong nitơ (để loại trừ ảnh hưởng của phá huỷ do oxy hoá), sau đó làm nguội dần trong tủ sấy trong 1,5 giờ. Phần tinh thể của mẫu loại này gồm các spherulit lớn với các kích thước trung bình 250 μm. Khảo sát cấu trúc Rontgen cho thấy cả ba loại cấu trúc tinh thể trên đều đẳng hướng và đặc trưng bởi khoảng cách giữa các mặt phẳng như nhau (trừ mẫu ép có sai lệch không lớn lắm).

Từ hình 4.8 có thể thấy rằng với tất cả các loại cấu trúc được khảo sát, sự phụ thuộc của ứng suất phá huỷ vào tốc độ kéo đều có dạng như nhau. Khi lg$V < 3$, mẫu có cấu trúc tinh thể nhỏ thu được bằng phương pháp tôi có độ bền lớn nhất, còn mẫu yếu hơn cả là mẫu thu được bằng phương pháp ủ. Ngược lại, khi tốc độ kéo khá lớn lg$V > 3$, mẫu bền nhất là mẫu ủ, còn yếu

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

nhất là mẫu tôi. Như vậy, đối với mỗi điều kiện sử dụng cụ thể đều có một loại cấu trúc tối ưu của polyme mà ở điều kiện khác có thể kém hơn.

Thay đổi nhiệt độ tạo hình, tốc độ làm lạnh và sử dụng các phụ gia tạo cấu trúc có thể tạo thành các cấu trúc khác nhau của polyme ở mức ngoại vi phân tử. Riêng với polyme kết tinh thì đó là các cấu trúc tinh thể.

Cần nhắc đến ảnh hưởng của cấu trúc keo (colloid) đến độ bền polyme. Ví dụ, độ bền của màng mỏng tạo thành từ latex polyme phụ thuộc rất lớn vào loại cấu trúc keo được hình thành trong vật liệu. Dường như các màng mỏng với các tính năng tốt nhất có thể thu được khi kết tụ toàn bộ các hạt latex sơ cấp, nghĩa là đồng thể hoá tối đa cấu trúc của màng. Nhưng thực ra để tăng độ bền cần có độ không đồng nhất nào đó của cấu trúc. Sự không đồng nhất của cấu trúc thúc đẩy sự sắp xếp lại, làm giảm các điểm cực đại của ứng suất nội (pic). Sự hoà nhập các lớp bề mặt của các globul latex trong quá trình tạo màng xảy ra khá dễ dàng, vì vậy để tạo ra màng chặt chẽ không cần thiết phải kết tụ toàn bộ bên trong các globul. Việc sắp xếp có trật tự cao của globul latex sẽ tạo ra một khung gia cường chắc chắn bao gồm các hạt nhân cứng của hạt latex. Bộ khung này gắn với môi trường phân tán đàn hồi (các lớp bề mặt) bởi lực tự kết dính. Nếu đốt nóng màng mỏng đến nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chảy mềm của polyme, các hạt nhân của các hạt latex sẽ hoà nhập lại dẫn đến đồng thể hoá hoàn toàn màng mỏng và độ bền sẽ giảm đi.

Về thực chất, những nguyên lý vật lý như vậy được sử dụng trong phương pháp được gọi là gia cố tổ hợp vật liệu. Người ta đã phát hiện ra rằng độ bền của vật liệu tổ hợp từ các màng vượt quá tổng độ bền của từng màng riêng biệt (trong nhiều trường hợp vượt rất đáng kể).

Quá trình phát triển của các khuyết tật trục trong vật liệu polyme được kèm theo sự tích luỹ và toả ra năng lượng liên tiếp từ những thể tích mà trong đó xảy ra các hành động phá huỷ sơ cấp. Năng lượng toả ra khi đó được tổng hợp với năng lượng cơ học của ngoại lực và năng lượng nhiệt trong một thể tích cơ bản mới sẽ lại thúc đẩy hành động phá huỷ tiếp theo trong mạch. Trong trường hợp vật liệu nhiều lớp, có thể chọn các lớp sao cho năng lượng thoát ra khi phát triển khuyết tật trục của lớp bền nhất có thể giải toả trên lớp tiếp theo.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Tóm lại, cấu trúc xác định khả năng của polyme chống lại phá huỷ cơ học. Nhưng, như đã nêu ở trên, vật liệu polyme rất ít khi cấu thành từ một polyme. Ngoài polyme, nó còn chứa các cấu tử khác như chất hoá dẻo, chất độn, đóng rắn v.v... Mỗi cấu tử đều có ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc, và do đó ảnh hưởng đến độ bền nói chung. Cần phải tính đến điều này khi xét ảnh hưởng của điều kiện sử dụng đến độ bền vật liệu polyme.

4.1.4. Ảnh hưởng của điều kiện sử dụng

Trong số những điều kiện sử dụng, quan trọng nhất là nhiệt độ, tốc độ và chu kỳ tác động của tải trọng. Các điều kiện như tác động của môi trường xâm thực, độ ẩm, các loại bức xạ v.v... có thể rất đa dạng. Các tính chất cơ học của vật liệu polyme được gia cường và polyme mạch cứng tạo thành một phần đặc biệt của sức bền vật liệu polyme.

Khi phân tích ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ tác dụng lực (hoặc tốc độ biến dạng) đến độ bền cần xuất phát từ cơ chế động học phân tử của sự phá huỷ. Cần tính đến đặc điểm của sự phá huỷ vật liệu polyme. Trước hết đó là cấu trúc vật liệu xác định bởi một tập hợp các hình thái sắp xếp của đại phân tử trước khi thử nghiệm (hoặc khi bắt đầu sử dụng) khác biệt rất lớn với cấu trúc vật liệu bị phá huỷ. Kế đến là tổ hợp các đặc trưng hồi phục của vật liệu. Vì vậy, quá trình phá huỷ polyme cần phải xét như một quá trình hồi phục với tất cả các hậu quả của nó. Đặc biệt đối với quá trình phá huỷ có thể áp dụng nguyên tắc đạt tới cùng một kết quả (ví dụ một giá trị độ bền cố định) bằng cách thay đổi tương ứng hoặc nhiệt độ, hoặc tốc độ tác dụng lực (được gọi là nguyên tắc chồng nhiệt độ – thời gian).

Nếu trong dải nhiệt độ và tốc độ biến dạng được khảo sát các đặc trưng biến đổi cấu trúc trong vật liệu không thay đổi đáng kể thì quy luật chung là độ bền polyme giảm đi khi nhiệt độ tăng hoặc tốc độ tác động lực giảm, hoặc thời gian tác động của lực cơ học tăng lên. Quan hệ này được biểu diễn bởi phương trình:

$$\sigma_p = K \cdot v \cdot e^{U/RT}, \qquad (4.7)$$

trong đó: v – Tốc độ phát triển của khuyết tật chính có liên quan đến tốc độ tác động của lực v_1 (v_1 có thể xác định chẳng hạn theo tốc độ di chuyển của hàm cặp trên máy kéo đứt) bởi công thức gần đúng.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$v = A.v_1^n,$$

K, A, n – Các hằng số phụ thuộc cấu trúc và hình dạng mẫu

U – Năng lượng hoạt hoá hiệu dụng của quá trình phá huỷ

R – Hằng số khí

T – Nhiệt độ tuyệt đối.

Khi đã xác định các thông số K, n, U trong phương trình (4.7) của một vật liệu polyme nào đó, có thể dự đoán tính cách của nó trong các nhiệt độ và tốc độ biến dạng khác nhau. Tuy nhiên, đối với nhiều polyme có những vùng nhiệt độ và tốc độ biến dạng mà trong đó việc thay đổi các đại lượng này dẫn đến sự thay đổi rất đáng kể cấu trúc của vật liệu tại thời điểm bị phá huỷ. Trong những khoảng nhiệt độ và tốc độ biến dạng như vậy sẽ có những thay đổi của các thông số trong phương trình (4.7) dẫn đến sự phụ thuộc bất thường của độ bền vào nhiệt độ và tốc độ kéo.

Để sử dụng một đặc trưng thời gian của độ bền – độ bền lâu τ_ρ – phương trình sau rất tiện lợi:

$$\tau_\rho = \tau_0.e^{U_1/RT}, \tag{4.8}$$

trong đó: τ_0 – Thông số của phương trình; U_1, R, T có ý nghĩa như trong phương trình (4.7) nhưng giá trị U_1 và U không trùng nhau do chế độ phá huỷ và cơ chế phá huỷ khác nhau.

Trong chế độ tải trọng chu kỳ, sự tổn hao trễ trong mỗi chu kỳ được tiêu thụ vào sự thay đổi một phần cấu trúc hoá học của polyme. Ví dụ, trong trường hợp cao su đã lưu hoá, sau mỗi chu kỳ biến dạng, đại lượng U trong (4.7) thay đổi một giá trị ΔU. Khi đó, giá trị ứng suất phá huỷ trong mỗi chu kỳ sẽ là:

$$\sigma_{\rho 1} = K_1 v_1^n \, exp.\frac{U}{RT} \qquad \text{với chu kỳ 1}$$

$$\sigma_{\rho 2} = K_1 v_1^n \, exp.\frac{U - \Delta U}{RT} \qquad \text{với chu kỳ thứ 2}$$

$$\sigma_{\rho i} = K_1 v_1^n \, exp.\frac{U - (i-1)\Delta U}{RT} \qquad \text{với chu kỳ thứ } i \tag{4.9}$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trên thực tế, có thể coi rằng sự phá huỷ sẽ xảy ra khi ứng suất phá huỷ đặc trưng cho độ bền của mẫu ở chu kỳ thứ N bằng với ứng suất tác dụng cực đại trong một chu kỳ σ_{max}.

$$\sigma_{pN} \approx \sigma_{max}. \tag{4.10}$$

Ta có: $$\frac{\sigma_{p_1}}{\sigma_{pN}} = \exp.\frac{(N-1)\Delta U}{RT}. \tag{4.11}$$

Vì $N \gg 1$ nên có thể coi $N - 1 \approx N$, do đó $$\frac{\sigma_{p_1}}{\sigma_{pN}} \approx \exp.\frac{N\Delta U}{RT} \tag{4.12}$$

Từ (4.10) đến (4.12) ta có thể xác định N: $$N = \frac{RT}{\Delta U} \cdot \ln \frac{\sigma_{p_1}}{\sigma_{max}}. \tag{4.13}$$

Phương trình (4.13) cho phép dự đoán số chu kỳ tải trọng mà mẫu có thể chịu đựng trong quá trình làm việc cho tới khi phá huỷ với nhiệt độ T và ứng suất σ_{max} cho trước. Muốn vậy cần xác định giá trị σ_p sau một chu kỳ kéo mẫu đến khi đứt và giá trị ΔU. Các giá trị này có thể tính được qua đồ thị:

$$\lg \sigma_p = f(1/T) \tag{4.14}$$

Đồ thị (4.14) trong một khoảng nhiệt độ nhất định có dạng đường thẳng với tang góc nghiêng bằng U. Biết được giá trị U trong chu kỳ thứ nhất ($N = 1$) và sau vài chục chu kỳ ($N = N_i$) có thể xác định ΔU cho vật liệu cần khảo sát:

$$\Delta U = \frac{RT}{N_i - N_1} \ln \frac{\sigma_{p_1}}{\sigma_{pNi}}. \tag{4.15}$$

Hoặc tổng quát ta có:

$$\Delta U = \frac{RT}{N_j - N_i} \ln \frac{\sigma_{pNi}}{\sigma_{pNj}} \tag{4.16}$$

(với $N_j > N_i$).

Có nhiều thủ thuật gia công khác nhau cho phép hình thành các cấu trúc này hoặc cấu trúc khác trong vật liệu. Các cấu trúc thu được sẽ xác định tổ hợp tính chất của vật liệu, trong đó có độ bền. Ngoài ra độ bền còn phụ thuộc vào điều kiện sử dụng (T, V và tính chu kỳ tải trọng). Ảnh hưởng của tất cả các yếu tố kể trên đều có thể đánh giá định lượng.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

4.2. TÍNH CHẤT BIẾN DẠNG

Độ biến dạng của chất dẻo – đó là tính chất thể hiện ở sự thay đổi kích thước hay hình dạng của mẫu (hoặc sản phẩm) polyme dưới tác dụng của ngoại lực, khi bị đốt nóng hay làm lạnh, khi thay đổi độ ẩm hoặc các tác động khác gây nên sự thay đổi vị trí tương đối của vật thể. Độ biến dạng của chất dẻo được xác định bởi cấu trúc và trạng thái vật lý của nó.

Cấu tạo mắt xích của đại phân tử, mức độ bất đẳng hướng cao và độ mềm dẻo cũng như khả năng thay đổi hình dạng của chúng dưới tác dụng của ngoại lực đã tạo cơ sở cho sự đa dạng của các hình thái cấu trúc và khả năng của polyme tồn tại trong những trạng thái vật lý khác nhau: thuỷ tinh, mềm cao, chảy nhớt. Mỗi trạng thái đều đem lại cho vật liệu một hình dạng xác định bằng cách làm biến dạng nó trong một trạng thái vật lý xác định và cố định hình dạng này lại.

4.2.1. Độ ổn định kích thước hình học của sản phẩm khi sử dụng

Trong quá trình sử dụng, sản phẩm hàng hoá thường phải chịu các tác động gây biến dạng khác nhau. Tính cách của sản phẩm dưới những tác dụng như vậy thường cho phép đánh giá giá trị sử dụng của chúng. Vì vậy, đối với người làm công nghệ điều quan trọng là phải có thông tin về ảnh hưởng của cấu trúc đến tính chất biến dạng của chất dẻo, biết dự đoán phản ứng của vật liệu dưới tác dụng của ngoại lực trong các điều kiện sử dụng khác nhau và trên cơ sở đó tác động vào quá trình hình thành các tính chất biến dạng theo hướng cần thiết. Ví dụ, khi chế tạo chi tiết cho các cơ cấu máy cần tạo được các cấu trúc của vật liệu sao cho biến dạng của sản phẩm trong quá trình làm việc là nhỏ nhất. Ngược lại, đối với các sản phẩm như màng máy bơm hoặc vài loại chi tiết đồ gỗ mềm cần phải đạt độ biến dạng lớn trong quá trình sử dụng. Trong mọi trường hợp cần bảo đảm không những giá trị biến dạng cho trước mà cả bản chất biến dạng.

Biến dạng cũng như tỷ lệ các thành phần thuận nghịch và không thuận nghịch của nó được xác định không những bởi cấu trúc mà còn bởi trạng thái vật lý của polyme. Ở nhiệt độ phòng và thấp hơn, PS và PMMA là những vật thể cứng, thậm chí giòn (tuỳ thuộc vào tốc độ tác dụng lực), trong khi polyuretan lại có khả năng biến dạng thuận nghịch rất lớn. Ở nhiệt độ cao, vật liệu có thể thể hiện khả năng biến dạng thuận nghịch lớn ngay cả khi ở

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

nhiệt độ phòng nó là vật thể cứng. Ví dụ, PP khâu mạch bằng phóng xạ hoặc poprolin – vật liệu tổ hợp trên cơ sở PP và lignhin. Trên thực tế, tất cả các tính chất cơ học của polyme đều phụ thuộc vào nhiệt độ.

Để đặc trưng định lượng cho độ biến dạng của polyme người ta sử dụng môđun đàn hồi E và độ dẻo J.

Môđun đàn hồi là số đo sự chống lại sự biến dạng đàn hồi của vật liệu. Nó có trị số bằng tỷ số giữa ứng suất và biến dạng đàn hồi tương đối do ứng suất đó gây ra. Nhưng đối với vật liệu polyme tỷ số này phụ thuộc vào giá trị biến dạng nên khi nêu giá trị E cần chỉ ra nó được xác định tại giá trị biến dạng nào và chuyển từ những số gia hữu hạn $\Delta\sigma$ và $\Delta\varepsilon$ đến những giá trị vô cùng bé $d\sigma$ và $d\varepsilon$. Như vậy môđun đàn hồi E có trị số bằng đạo hàm bậc nhất của ứng suất theo biến dạng:

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

Khi không nói rõ biến dạng mà tại đó môđun đàn hồi E được xác định, người ta quy ước là E được xác định trong vùng biến dạng Hook và có trị số bằng tỷ số giữa ứng suất và biến dạng đàn hồi tương đối do ứng suất đó gây ra. Có phân biệt môđun trong các trường hợp: kéo dọc trục (môđun kéo), kéo trượt (môđun trượt) và nén đều các hướng (môđun nén thể tích).

Độ dẻo J – đó là đại lượng nghịch đảo của môđun đàn hồi:

$$J = \frac{1}{E}.$$

4.2.2. Độ biến dạng của thành phần polyme trong chất dẻo

Ta hãy xét độ biến dạng của các chất dẻo đi từ polyme ở trạng thái thuỷ tinh. Vật liệu polyme ở trạng thái thuỷ tinh có khả năng phát triển biến dạng thuận nghịch lớn ở những ứng suất cao tương ứng. Ưu điểm của các chất dẻo ở trạng thái thuỷ tinh (ở đây chỉ nói về các tính chất cơ học) nói chung bao gồm các điểm chính sau đây:

Thứ nhất, polyme thuỷ tinh có thể chịu được những tải trọng lớn. Nếu vật liệu ở trạng thái mềm cao, những tải trọng này có thể gây ra biến dạng rất lớn. Nhưng ở trạng thái thuỷ tinh, chúng chỉ gây ra những biến dạng không đáng kể. Điều đó cho phép sử dụng các chất dẻo thuỷ tinh như một

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

loại vật liệu kết cấu. Về độ ổn định của hình dạng các vật liệu này gần với chất rắn mặc dù về cấu trúc chúng lại tương ứng với cấu trúc chất lỏng.

Thứ hai, mặc dù bề ngoài tương tự thuỷ tinh silicát (độ trong suốt, độ cứng) nhưng polyme thuỷ tinh lại không giòn. Đây là một ưu điểm quan trọng của chúng.

Và cuối cùng, một tính chất khác thường của polyme thuỷ tinh là khả năng phát triển biến dạng tới hàng trăm phần trăm dưới tác động của tải trọng đủ lớn với tốc độ phù hợp và có thể khôi phục hoàn toàn hình dạng ban đầu nếu được sấy nóng.

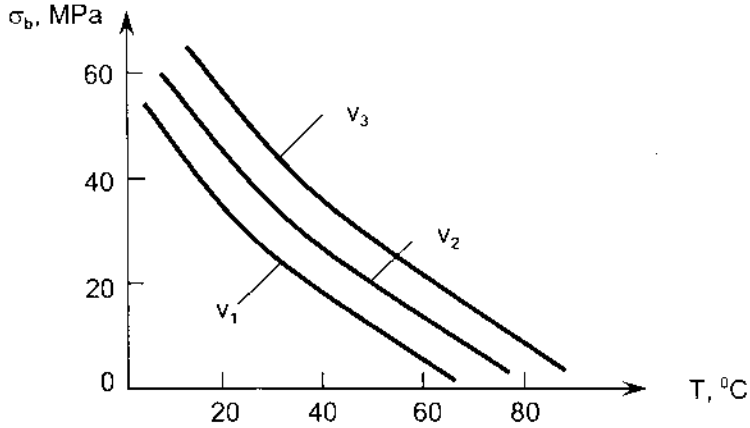
Nếu phân tích đường phụ thuộc $\sigma = f(\varepsilon)$ của polyme vô định hình ở trạng thái thuỷ tinh ta có thể suy luận khá đầy đủ về tính chất cơ học của chúng trong điều kiện sử dụng ở nhiệt độ và tốc độ tác dụng lực cho trước (xem biến dạng mềm cao bắt buộc). Khi ứng suất đạt tới giới hạn mềm cao bắt buộc vật liệu dường như bắt đầu chảy. Biến dạng tăng rất nhanh ngay cả khi ứng suất giảm xuống, nhưng đây không phải biến dạng do chảy nhớt gây ra. Mặc dù biến dạng này là thuận nghịch nhưng nó không được phép xảy ra khi polyme được dùng làm vật liệu kết cấu.

Ta biết rằng sự tăng nhiệt độ dẫn đến giảm giới hạn mềm cao bắt buộc σ_b cũng như giảm ứng suất phá huỷ σ_p. Đương nhiên các đường phụ thuộc của σ_b và σ_p vào nhiệt độ không nhất thiết giống nhau về hình dáng. Sự giảm ứng suất phá huỷ cũng như giới hạn mềm cao bắt buộc khi nhiệt độ tăng đều do cơ chế dao động không bình ổn, nhưng trong trường hợp ứng suất phá huỷ, các đơn vị động học là các nhóm nguyên tử trong thể tích hồi phục. Còn trong trường hợp giới hạn mềm cao bắt buộc các đơn vị động học lại là các mắt xích của đại phân tử. Vì vậy, các đường phụ thuộc $\sigma_p = f_1(T)$ và $\sigma_b = f_2(T)$ có độ cong khác nhau và khi dịch chuyển tương đối với nhau theo trục nhiệt độ chúng sẽ cắt nhau. Nhiệt độ tương ứng với điểm cắt này gọi là nhiệt độ giòn (xem 1.3.4), ở đó ta có $\sigma_p = \sigma_b$.

Sự phụ thuộc vào tốc độ tác dụng lực của σ_b cũng tương tự sự phụ thuộc nhiệt độ của nó. Tốc độ tác động càng lớn thì càng ít thăng giáng (dao động) nhiệt xảy ra trong thời gian tác dụng lực, và hành động chuyển dịch cơ bản của mắt xích đại phân tử càng khó có đủ thời gian để xảy ra. Để đạt

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

được cùng một mức độ biến dạng thì tốc độ tác động càng lớn càng đòi hỏi ứng suất biến dạng lớn (Hình 4.9).



***Hình 4.9**. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của giới hạn mềm cao bắt buộc của PMMA ở những tốc độ kéo khác nhau ($v_1<v_2<v_3$)*

Với một mức độ chính xác nhất định, sự phụ thuộc của σ_b vào nhiệt độ và tốc độ tác động có thể định lượng được. Trong khoảng nhiệt độ mà ở đó σ_b giảm đều đặn và đơn điệu khi nhiệt độ tăng có thể sử dụng công thức:

$$\sigma_b = \frac{E}{a} - \frac{k}{a} T.\ln\frac{\sigma_b}{U_0 v.\tau_0}, \qquad (4.17)$$

trong đó: k – Hằng số Bolzmann; E – Môđun đàn hồi; a – Thông số đặc trưng cho tốc độ giảm năng lượng hoạt hoá U khi ứng suất tăng; U_0– Thềm hoạt hoá trong mẫu không tải; T – Nhiệt độ; v – Tốc độ kéo; τ_0 – Tần số dao động nhiệt của đơn vị động học.

Phương trình (4.17) xuất phát từ các công thức gần đúng do đó nó chỉ áp dụng được trong một khoảng nhiệt độ hạn chế. Tuy nhiên, các thông số của nó có ý nghĩa vật lý xác định và gắn liền với các đặc trưng hồi phục, có nghĩa là với các thông số cấu trúc của vật liệu.

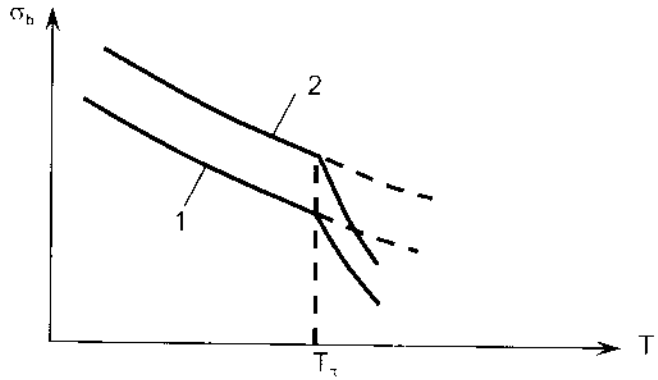
Có công thức khác tổng quát hơn tuy không có cơ sở lý thuyết như:

$$\sigma_b = B + C\ln v, \qquad (4.18)$$

trong đó: B và C – Các đặc trưng của vật liệu phụ thuộc nhiệt độ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Các số liệu thực nghiệm cho thấy (4.18) đúng trong khoảng các tốc độ chênh nhau vài bậc.



Hình 4.10. *Sự phụ thuộc của σ_b vào nhiệt độ (của PVC) với tốc độ kéo 0,061 mm/phút (1) và 0.61 mm/phút (2). Đường chấm chấm là giá trị tính toán với U thay đổi theo nhiệt độ.*

Sự phụ thuộc của σ_b vào nhiệt độ thực ra thường phức tạp hơn so với phương trình (4.17). Đối với nhiều loại vật liệu polyme đường phụ thuộc này gồm hai đoạn với độ nghiêng khác nhau (Hình 4.10). Ở vùng nhiệt độ gần nhiệt độ chuyển pha T_π từ phía phải, đường cong có độ dốc so với trục nhiệt độ cao hơn là ở vùng nhiệt độ $T < T_\pi$. Sự phụ thuộc như vậy đặc trưng cho PVC không dẻo hoá, PS và một số polyme khác. Ở gần nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g dưới tác dụng của ngoại lực cấu trúc vật liệu thay đổi rất lớn. Giá trị T_g được xác định ở ứng suất nhỏ hơn nhiều so với ứng suất σ_b.

Ở các giá trị nhiệt độ nhỏ hơn T_π (tương ứng điểm gãy trên hình 4.10) năng lượng hoạt hoá không thay đổi. Còn với $T > T_\pi$ năng lượng này phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ.

$$U = U' - \beta\left(T - T_\pi\right) \tag{4.19}$$

trong đó: β – Thông số đặc trưng cho tốc độ giảm U khi nhiệt độ tăng dần.

Nếu thừa nhận (4.19) thì với $T > T_\pi$ ta có phương trình σ_b như sau:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$$\sigma_b = \frac{U}{\gamma} - \frac{\beta(T - T_\pi)}{\gamma} - T\frac{R}{\gamma}\ln\frac{\sigma_b}{v.E.\tau^1}. \qquad (4.20)$$

Như vậy sự phụ thuộc tổng quát của σ_b vào nhiệt độ và tốc độ kéo có dạng:

$$\sigma_b = A + B.\ln a_f.\frac{v}{\varepsilon_o^*} \qquad (4.21)$$

trong đó: A và B – Các thông số phụ thuộc cấu tạo polyme và nhiệt độ dẫn xuất; a_f – Yếu tố dẫn xuất; v – Tốc độ kéo mẫu; ε_o^* – Đặc trưng của vật liệu.

Một yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến hình dạng đường cong là yếu tố kích thước. Ví dụ, giá trị biến dạng cực đại ε_p phụ thuộc vào độ dài phần làm việc của mẫu l như sau:

$$\varepsilon_p = K.l^{-n}, \qquad (4.22)$$

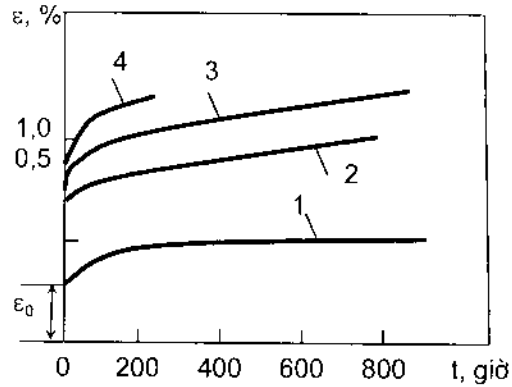
trong đó: K và n – Thông số thay đổi phụ thuộc bản chất vật liệu

Những quy luật nêu trên áp dụng cho trường hợp kéo một trục. Đối với các dạng biến dạng khác cũng có những quy luật tương tự. Ví dụ, giữa σ_b và lgv_c (v_c – tốc độ nén một trục) có sự phụ thuộc tuyến tính, và trong trường hợp này không áp dụng được nguyên tắc chồng nhiệt độ – thời gian.

Ta biết rằng các tính chất cơ học của chất dẻo được cải thiện trong quá trình định hướng. Sự kéo sơ bộ tương đối ít ảnh hưởng đến giới hạn mềm cao bắt buộc ở những giá trị biến dạng tới 200 – 300%. Sự tăng rõ rệt độ bền trong khi giới hạn mềm cao bắt buộc σ_b ít thay đổi do kéo sơ bộ là nguyên nhân độ giòn rất thấp của polyme định hướng. Ví dụ, sau khi kéo 100% độ bền của PMMA tăng lên còn giới hạn mềm cao bắt buộc tồn tại tới nhiệt độ –50^{0}C (với tốc độ tiêu chuẩn). Nếu không kéo sơ bộ, vật liệu trở nên giòn ngay từ 10^{0}C. Kết quả này có được khi kéo một trục. Khi đó độ bền chỉ tăng lên dọc theo hướng kéo, còn trong hướng vuông góc nó lại giảm đi. Nếu hướng kéo sơ bộ và kéo lần thứ hai không trùng nhau, sự phá huỷ có thể xảy ra ở hướng vuông góc với hướng kéo sơ bộ. Góc giữa hướng kéo sơ bộ và kéo lần hai càng lớn thì các đặc trưng độ bền càng ít thay đổi.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Sự tăng độ bền nêu trên chỉ đúng với các polyme có nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g không cao lắm. Ví dụ, với các este của xenlulo có thể quan sát thấy sự tăng σ_b ngay khi mức độ định hướng không lớn lắm. Nói chung định hướng sơ bộ gây ra những thay đổi tính chất vật lý ở các mức độ khác nhau đối với các polyme khác nhau: sự thay đổi lớn nhất đặc trưng cho polycacbonat, ít thay đổi nhất là PVC, PMMA và PS.



Hình 4.11. *Sự chảy dẻo của PS ở 25°C dưới các ứng suất khác nhau:*

1. 1,23 MPa
2. 22,0 MPa
3. 23,9 MPa
4. 28,4 MPa

Để đặc trưng cho các tính chất sử dụng của chất dẻo trong trạng thái thuỷ tinh, sự thay đổi các chỉ số của nó trong quá trình chảy dẻo có ý nghĩa quan trọng. Trên hình 4.11 là số liệu về sự phát triển biến dạng của PS ở 25°C dưới các ứng suất khác nhau.

Như đã biết, độ chảy dẻo được xác định với ứng suất cố định. Nhưng trong quá trình thử nghiệm biến dạng của vật liệu luôn luôn tăng lên, vì vậy độ dẻo J của nó cũng tăng lên.

Biến dạng chung phát triển trong khoảng 1000 giờ được đặc trưng bởi giá trị 0,5 – 1,5%. Những giá trị này là điển hình cho các polyme thuỷ tinh ở dưới nhiệt độ giòn. Trên hình 4.11 ta thấy rõ biến dạng ε_0 đặc trưng cho môđun Young của thuỷ tinh polyme. ở các giá trị ứng suất thấp, toàn bộ biến dạng là đàn hồi thực sự và thực tế chúng sẽ biến mất ngay khi tháo tải. Khi ứng suất đủ lớn, bên cạnh biến dạng đàn hồi còn có thành phần không thuận nghịch. Tỷ lệ giữa hai thành phần này phụ thuộc trạng thái vật lý của polyme (thuỷ tinh, chuyển tiếp, mềm cao, chảy nhớt). Trạng thái vật lý cũng quyết định đại lượng biến dạng phát triển trong một thời gian thử nghiệm nhất định ở chế độ chảy dẻo.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

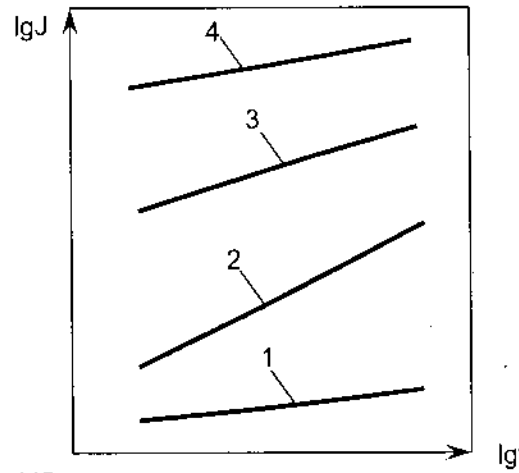
Hình 4.12 cho thấy sự phụ thuộc của độ mềm dẻo vào thời gian ở các nhiệt độ tương ứng với các trạng thái vật lý khác nhau.

Trong hệ tọa độ logarit, trong khoảng thời gian từ vài giây đến 1,5 giờ sự phụ thuộc của logarit của độ dẻo lg$J$ vào thời gian là một đường thẳng. Tốc độ chảy dẻo được đặc trưng bởi đại lượng $\partial \lg J / \partial \lg t$. Tốc độ chảy dẻo lớn nhất được quan sát thấy trong vùng nhiệt độ tương ứng với trạng thái chuyển tiếp từ thuỷ tinh sang mềm cao.

Tốc độ chảy dẻo thiết lập tương ứng với đoạn thẳng trên đường phụ thuộc $\varepsilon = f(t)$ là đại lượng phụ thuộc ứng suất. Sự phụ thuộc này có dạng:

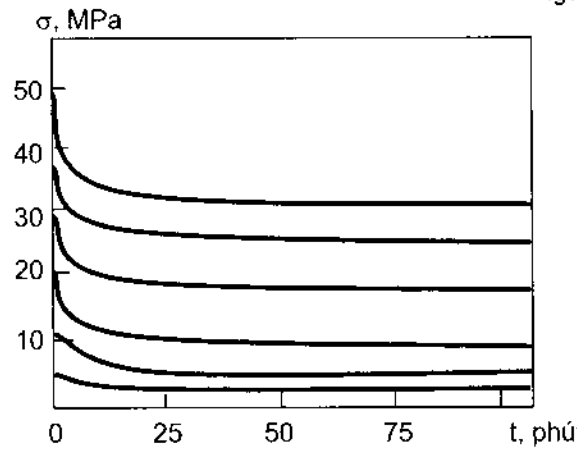
$$\ln \frac{\varepsilon}{t.\sigma} = -\ln \eta_{tr} + \frac{a\sigma - U}{RT}, \qquad (4.23)$$

trong đó: η_{tr} – Độ nhớt trong hệ thống.



Hình 4.12. *Sơ đồ sự phụ thuộc của độ dẻo vào thời gian đối với PVC dẻo hoá.*

1. Trạng thái thuỷ tinh
2. Trạng thái chuyển tiếp ở 22^{0}C
3. Trạng thái chuyển tiếp ở 32^{0}C
4. Trạng thái mềm cao



Hình 4.13. *Hồi phục ứng suất của PMMA ở 25^{0}C với những giá trị ứng suất ban đầu khác nhau.*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Chất dẻo dạng thuỷ tinh có thể được sử dụng trong điều kiện biến dạng thường xuyên. Khi đó ngay cả ở những ứng suất nhỏ cũng quan sát thấy hiện tượng hồi phục ứng suất. Khu vực ứng suất nhỏ này được đặc trưng bởi tỷ lệ thuận giữa giá trị ứng suất và tốc độ giảm của nó. Những tỷ lệ này bị phá vỡ ở những ứng suất biến dạng lớn. Trên hình 4.13 là những đường cong mô tả sự hồi phục ứng suất của PMMA với những ứng suất ban đầu khác nhau. Những đường cong này đặc trưng không chỉ cho hồi phục ứng suất mà cả cho ứng suất ban đầu σ_0 .

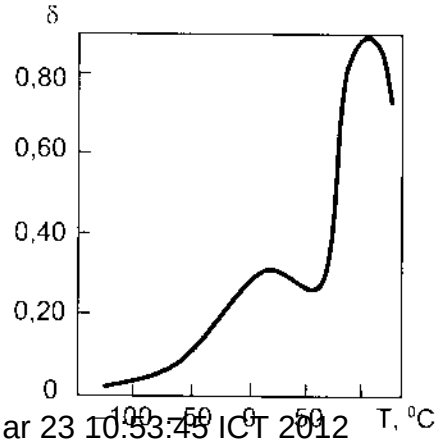
Nếu trên trục tung, thay vì ứng suất đo được σ ta đặt tỷ số σ/σ_o thì đường cong hồi phục sẽ chỉ đặc trưng cho sự phụ thuộc vào thời gian của ứng suất dẫn suất (σ/σ_o) đối với loại vật liệu được khảo sát.

Khi hồi phục ứng suất xảy ra trong chất dẻo đi từ polyme kết tinh, quá trình kết tinh dưới tác dụng của ứng suất được thúc đẩy, còn bản thân ứng suất sẽ hồi phục với tốc độ lớn hơn.

Trong nhiều trường hợp, sự biến dạng của polyme thuỷ tinh thường kèm theo sự hình thành một số lượng lớn các vết nứt ngang. Sự nứt vỡ đôi khi là một trong những nguyên nhân hồi phục ứng suất mạnh mẽ và phát triển sự chảy dẻo trong polyme thuỷ tinh.

Vùng chuyển tiếp của vật liệu từ trạng thái thuỷ tinh sang mềm cao tương ứng với điểm cực đại trên đường phụ thuộc của tổn hao cơ học vào nhiệt độ. Như ta đã biết, sự tổn hao năng lượng cực đại xảy ra ở nhiệt độ mà tại đó thời gian hồi phục của vật liệu trùng với thời gian tác động lực. Dơ trong polyme có thể tồn tại nhiều quá trình hồi phục khác nhau, bên cạnh cực đại tổn hao chính còn có thể có nhiều cực đại khác.

Trên hình 4.14 là sự phụ thuộc của góc tổn hao cơ học của PMMA vào nhiệt độ.



Hình 4.14. *Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của góc tổn hao cơ học δ trong olymetylmetacrylat (PMMA).*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Cực đại (pic) chủ yếu trên đường cong ứng với nhiệt độ xấp xỉ 100^0C. Cực đại này do sự tiêu thụ năng lượng để dịch chuyển các đoạn của mạch chính PMMA gây ra và tương ứng với bước chuyển α .Dưới 100^0C, chuyển động của các đoạn thực tế đã ngừng lại và sự tổn hao cơ học rất nhỏ. Nhưng trong PMMA vẫn tồn tại các chuyển động quay của nhóm este ở mạch nhánh và các chuyển động nhiệt khác nên đến 20^0C, khi thời gian quay của các nhóm este trở nên tương đương với thời gian tác động của ngoại lực, sẽ xuất hiện cực đại thứ hai tương ứng với bước chuyển β trên đường cong $\delta = f(T)$. Trong PMMA còn có bước chuyển γ do chuyển động của các gốc CH_3 trong nhóm este gây nên. Đối với các polyme khác ở trạng thái thuỷ tinh cũng phát hiện thấy các bước chuyển hồi phục. Ví dụ polyetylenterephtalat có bước chuyển α ở nhiệt độ xấp xỉ 80^0C, bước chuyển β ở gần 40^0C. Nhờ có các bước chuyển này mà độ giòn của polyme thuỷ tinh giảm xuống. Vì vậy, việc hiểu biết các điều kiện mà ở đó các bước chuyển này được thực hiện có ý nghĩa thực tiễn rất quan trọng.

Biến dạng trong trạng thái mềm cao đặc trưng cho các elastome đã được xét ở 1.3 (trạng thái vật lý và mô hình cơ học của polyme) nên không xét ở đây. Biến dạng của chất dẻo ở trạng thái chảy nhớt là rất quan trọng đối với công nghệ gia công chất dẻo sẽ được xét ở phần sau.

4.2.3. Biến dạng không thuận nghịch

Sự tạo thành sản phẩm của nhiều loại chất dẻo xảy ra trong quá trình chảy của chúng. Độ chảy của polyme tăng lên khi mức độ polyme hoá giảm, nhiệt độ tăng hoặc khi đưa chất hoá dẻo vào. ảnh hưởng của các yếu tố trên đến độ chảy của polyme đã được xét đến ở phần trên. Cần lưu ý rằng biến dạng chung phát triển theo thời gian của polyme không hoàn toàn là biến dạng chảy không thuận nghịch. Độ chảy dẻo của chất dẻo có thể chịu ảnh hưởng rất lớn của biến dạng mềm cao hoặc mềm cao bắt buộc. Các biến dạng này sẽ mất dần theo thời gian khi tăng nhiệt độ hoặc khi polyme trương. Hiệu ứng này thể hiện đặc biệt rõ rệt đối với polyme phân cực (ví dụ este của xenlulo, polyvinylalcol v.v...) hoặc polyme có nhóm thế cồng kềnh (như polystyren). Đối với các polyme như vậy, biến dạng "dư" đôi khi thực ra là biến dạng mềm cao bị cố định lại và điều này là một trong những

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

nguyên nhân của những thất bại khi chế tạo ra sản phẩm. Các sản phẩm được sản xuất theo các chế độ mà trong đó biến dạng dư là do biến dạng mềm cao bị cố định lại gây nên, dần dần (khi nhiệt độ tăng hoặc polyme trương) sẽ khôi phục lại hình dạng phôi mà chúng có trước khi định hình.

Việc phân chia biến dạng chung ra 2 thành phần thuận nghịch và không thuận nghịch thực ra không khó lắm. Việc tìm ra quy luật phát triển của biến dạng biểu thị qua mối quan hệ giữa ứng suất và tốc độ biến dạng còn khó hơn nhiều. Như đã biết, đối với chất lỏng Newton định luật chảy có dạng:

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \text{ hay } \varepsilon_c = \frac{\sigma}{\eta}, \tag{4.24}$$

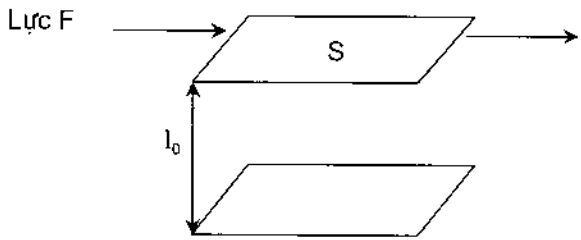
trong đó: ε_c – Biến dạng trượt

$\dot{\varepsilon}_c$ – Tốc độ trượt

σ – Ứng suất trượt

η – Độ nhớt.

Trong trường hợp kéo một trục, tốc độ biến dạng có thể thay bằng gradient tốc độ $\dot{\varepsilon}_c / l$, trong đó $\dot{\varepsilon}_c = \frac{\Delta l}{t}$ là tốc độ chuyển dịch của đáy trên hình hộp so với đáy dưới (Hình 4.15).



Hình 4.15. *Sơ đồ biến dạng của vật thể lỏng dưới tác dụng của ứng suất trượt*

Khi đó, phương trình (4.24) sẽ có dạng:

$$\frac{\dot{\varepsilon}_c}{l} = \frac{\sigma}{\eta}. \tag{4.25}$$

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đồ thị định luật Newton có dạng đường thẳng với hệ số góc là $1/\eta$. Đối với đa số thể nóng chảy của các polyme nhiệt dẻo tốc độ trượt tăng nhanh hơn ứng suất trượt (xem 1.3.6). Các chất lỏng này được đặc trưng bởi sự giảm độ nhớt khi ứng suất σ tăng. Người ta coi là trong bất cứ điểm nào của đường cong 2 (Hình 1.29, xem 1.3.6) tốc độ trượt đều được xác định bởi định luật Newton, nhưng đồng thời độ nhớt η không phải là hằng số mà là một hàm của σ (xem khái niệm độ nhớt hiệu dụng ở 1.3.6).

Sự tăng tốc độ trượt khi ứng suất biến dạng tăng được giải thích một phần là vì biến dạng mềm cao phát triển trong quá trình chảy. Các đại phân tử duỗi thẳng gây ra sức cản thuỷ động học nhỏ hơn trong quá trình chảy. Hiệu ứng này thể hiện rõ nhất trong quá trình kéo dãn một trục các elastome. Trong khi kéo, tất cả mọi hiệu ứng liên quan đến sự phát triển biến dạng mềm cao đều có thể thể hiện rõ trong dạng "tinh khiết" nhất vì elastome khi kéo dãn một trục có thể đạt tới biến dạng 1000%.

Thông thường, để xác lập sự phụ thuộc giữa ứng suất kéo σ và biến dạng ε cần phải cho một đại lượng cố định (ví dụ σ) và xác định giá trị tương ứng của đại lượng kia. Để duy trì giá trị σ cố định cần phải tính đến sự giảm không thuận nghịch thiết diện ngang của mẫu khi kéo. Lực tác dụng khi kéo F sẽ xác định tỷ số giữa tốc độ chuyển động dọc của thiết diện mẫu và độ dài mẫu tại thời điểm được xét. Tỷ lệ này có thể được biểu diễn dưới dạng:

$$F = \eta_p \cdot \frac{1}{l_d} \cdot \frac{dl_d}{dt} \cdot \frac{S_o}{1+\varepsilon_d}, \tag{4.26}$$

trong đó: η_p – Độ nhớt vật liệu khi kéo

l_d – Độ dài mẫu biến dạng không thuận nghịch (đo được sau khi đốt nóng mẫu đã tháo tải)

S_0 – Diện tích thiết diện mẫu ban đầu (chưa biến dạng)

ε_d – Biến dạng dẻo (không thuận nghịch).

Ký hiệu:

$$\frac{1}{l_d}\frac{dl_d}{dt} = \frac{d\,э}{dt} \tag{4.27}$$

có: $э = \ln(l_d/l_o)$

l_0 – Độ dài ban đầu của mẫu

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

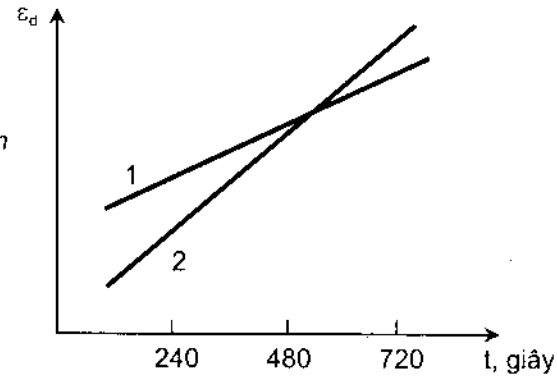
Thay (4.27) vào (4.26) có:

$$F = \eta_p \cdot \frac{d\,э}{dt} \cdot \frac{S_o}{1+\varepsilon_d}. \tag{4.28}$$

Chia F cho đại lượng thiết diện ngang đã điều chỉnh theo sự giảm diện tích do biến dạng không thuận nghịch $S_o/(1+\varepsilon_d)$ có biểu thức cho ứng suất kéo gây ra biến dạng không thuận nghịch:

$$\sigma = \eta_p \cdot \frac{d\,э}{dt}. \tag{4.29}$$

Trên hình 4.16 là sự phụ thuộc của biến dạng dẻo (không thuận nghịch) của polyizopren với khối lượng phân tử $\overline{M} = 1,83.10^5$ trong chế độ kéo một trục.



Hình 4.16. *Sự phụ thuộc của biến dạng không thuận nghịch vào thời gian, polyizopren.*

1. Biến dạng lần đầu
2. Biến dạng lần hai

Giải phương trình (4.29) theo э có:

$$э = \frac{\sigma}{\eta_p} \cdot t + э_o, \tag{4.30}$$

trong đó: σ – Ứng suất kéo không đổi có tính đến sự thay đổi không thuận nghịch của độ dài khi kéo.

$э_o$ – Hằng số tích phân, có ý nghĩa như thành phần của biến dạng không thuận nghịch liên quan đến sự biến đổi không thuận nghịch của cấu trúc (ví dụ các quá trình cơ hoá).

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đối với quá trình chảy nhớt của polyme có thể áp dụng được quy tắc chồng nhiệt độ – thời gian. Khi đó các đường cong thực nghiệm thu được ở các nhiệt độ khác nhau sẽ trùng khít lên nhau nếu tịnh tiến chúng theo trục tốc độ trượt.

Ở những vùng ứng suất lớn, sự chảy polyme sẽ kèm theo sự kéo dãn mạch các đại phân tử. Các mạch duỗi thẳng ít cản trở sự chuyển động hơn các mạch cuộn lại. Khi ứng suất nhỏ, hiệu ứng này không lớn lắm và trong trường hợp $\sigma_\tau \to 0$ (σ_τ – ứng suất trượt) thì cấu trúc polyme sẽ không thay đổi trong quá trình chảy. Vùng này tương ứng với độ nhớt lớn nhất η_0, còn được quy ước gọi là độ nhớt Newton lớn nhất (độ nhớt Newton ban đầu). Trong vùng chuyển tiếp từ sự chảy các đại phân tử không biến dạng sang sự chảy các đại phân tử duỗi thẳng hết mức định luật Newton không đúng nữa. Khi đó tỷ số giữa σ_τ và tốc độ trượt sẽ cho biết độ nhớt hiệu dụng (xem 1.3.6) chứ không phải độ nhớt thật. Tỷ số giữa độ nhớt hiệu dụng và giá trị lớn nhất của độ nhớt η_o (ứng với vùng chảy Newton) được gọi là độ nhớt dẫn xuất. Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của độ nhớt hiệu dụng vào tốc độ trượt ở các nhiệt độ khác nhau theo hệ tọa độ:

$$\lg\left[\eta_{\sigma_t}/\eta_0\right] - \lg\left(\varepsilon_t, a_t\right),$$

trong đó $a_t = \dfrac{\eta.T_\pi.\rho_\pi}{\eta_\pi T \cdot \rho}$ với: ρ – Mật độ của hệ nóng chảy, T – Nhiệt độ tuyệt đối, π – Chỉ số nói lên đại lượng được đo ở nhiệt độ dẫn xuất.

Ta sẽ có một đường cong vạn năng. Trên đường cong này các kết quả thực nghiệm thu được khi thử nghiệm các polyme mạch thẳng, mạch phân nhánh, các hệ thống có độn cũng như các hỗn hợp polyme đều xếp đặt khá tốt.

4.3. TÍNH CHẤT ĐIỆN

Đa số các chất dẻo là chất cách điện. Các điện tử của các liên kết hoá học thường được định vị cách biệt nhau, do đó độ dẫn điện riêng của các chất dẻo ở nhiệt độ phòng thường không vượt quá $10^{-18}(\Omega.cm)^{-1}$. Độ dẫn điện này là do các ion của tạp chất gây nên và tăng theo nhiệt độ theo định luật hàm số mũ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

4.3.1. Các tính chất cách điện của chất dẻo

Các đặc trưng của chất cách điện bao gồm: điện trở riêng (cả điện trở bề mặt và điện trở khối), độ điện thẩm (hằng số điện môi), tổn hao điện và độ bền điện.

Điện trở khối riêng ρ_v là điện trở giữa hai điện cực được nối với hai mặt đối diện của một hình lập phương đơn vị làm từ vật liệu được thử nghiệm. Các polyme đi từ các nguyên tố H và C, polyme chứa oxy và cơ nguyên tố, với các tính chất cách điện của mình, có thể sử dụng làm chất cách điện. Ví dụ:

Polyme	$\rho_v, \Omega \cdot cm$
Polyetylen	$10^{13} - 10^{17}$
Polystyren	$10^{14} - 10^{17}$
PVC	$10^{9} - 10^{14}$
Epoxy (đã đóng rắn)	10^{14}
Polytetrafloetylen	10^{15}
Polyamid	$10^{9} - 10^{13}$
Polycacbonat	$10^{13} - 10^{14}$
Polyimid	$10^{13} - 10^{14}$
Polyphenylenoxy	10^{15}

Trong các polyme trên, các phân tử mạch dài được xây dựng từ các nguyên tử C, H, O, Si với các liên kết đơn giản: trong mạch phân tử có thể có các liên kết đôi cách biệt hoặc nhân benzen; các nguyên tử trong mạch chính được nối với nhau bởi liên kết σ đã được định vị sao cho khi có điện áp đặt vào cũng không xuất hiện độ dẫn. Trong trường hợp ở mạch nhánh có các nhân thơm cách biệt thì cũng có các điện tử được giải toả, nhưng chúng chỉ giới hạn trong phạm vi của từng vòng benzen, các vòng này lại cách biệt nhau trong cả mạch. Vì vậy, độ dẫn điện thấp của các polyme trên chủ yếu là do tạp chất. Độ dẫn điện này tăng dần theo nhiệt độ và tăng đặc biệt mạnh

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

ở vùng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g. Ví dụ, ở nhiệt độ thấp hơn T_g, độ dẫn điện riêng (đại lượng nghịch đảo với ρ_v) của polyme đặc trưng bởi các giá trị $10^{-19} \div 10^{-11} (\Omega.cm)^{-1}$, còn ở nhiệt độ cao hơn T_g đôi khi có thể đạt tới $10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$.

Độ dẫn điện bề mặt của chất dẻo được đánh giá định lượng theo giá trị điện trở riêng bề mặt ρ_s. Điện trở riêng bề mặt là điện trở của vật liệu giữa hai cạnh đối diện của hình vuông đơn vị trên bề mặt. Độ dẫn điện bề mặt của chất dẻo là do sự tồn tại của các phần tử mang điện trên bề mặt vật liệu gây ra. Trong trường hợp vật liệu không chứa các chất độn dẫn điện, độ dẫn bề mặt của chất dẻo được xác định chủ yếu bởi nồng độ của các ion hấp phụ. Giá trị ρ_s của một số polyme công nghiệp ở nhiệt độ 20°C và độ ẩm 100% như sau:

Polyetylen	$3{,}0.10^{9}\ \Omega$
Polystyren	$8{,}4.10^{11}\Omega$
Polytetrafloetylen	$3{,}6.10^{12}\Omega$

Tuỳ thuộc vào giá trị của ρ_v người ta quy ước chia vật liệu polyme ra làm năm nhóm:

1. Polyme cách điện có $\rho_v = 10^{8} \div 10^{16}\ \Omega.cm$

2. Polyme không dùng làm vật liệu cách điện, cũng không dùng làm chất dẫn điện, nhưng có các tính chất quí khác, $\rho_v = 10^{5} \div 10^{8}\ \Omega.cm$

3. Polyme chống tĩnh điện dùng để giải toả các điện tích xuất hiện khi cọ xát các bề mặt, chuyển động của chất khí, lỏng theo đường ống v.v..., $\rho_v = 10^{2} \div 10^{5}\ \Omega.cm$.

4. Polyme dẫn điện cao dùng để chế tạo các điện cực đàn hồi, khuôn mạ điện, miếng điện trở v.v... $\rho_v = 10^{-2} \div 10^{2}\ \Omega.cm$

5. Polyme siêu dẫn để chế tạo các mạch in, dẫn sóng, các chi tiết của radio, TV, $\rho_v = 10^{-5} \div 10^{-2}\ \Omega.cm$.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Nếu phân chia theo cách đo ρ_v thì các chất dẻo có thể chia là hai nhóm: vật liệu với $\rho_v \geq 10^8\,\Omega$.cm quy ước gọi là "chất dẻo không dẫn điện", còn vật liệu với $\rho_v \leq 10\,\Omega$.cm – "chất dẻo dẫn điện". Phương pháp đo ρ_v của hai nhóm vật liệu này rất khác nhau. Còn các chất dẻo có ρ_v nằm ở khoảng giữa thì chiếm vị trí trung gian.

Độ chính xác phép đo ρ_s và ρ_v của chất dẻo không dẫn điện phụ thuộc rất lớn vào loại và hình dáng điện cực được dùng cũng như vật liệu làm điện cực. Để chống sai số do các dòng điện bề mặt và sai lệch điện trường ở rìa điện cực người ta đưa vào sơ đồ đo cái gọi là vòng bảo vệ. Sơ đồ đo điện trở ρ_v được trình bày trong hình 4.17.

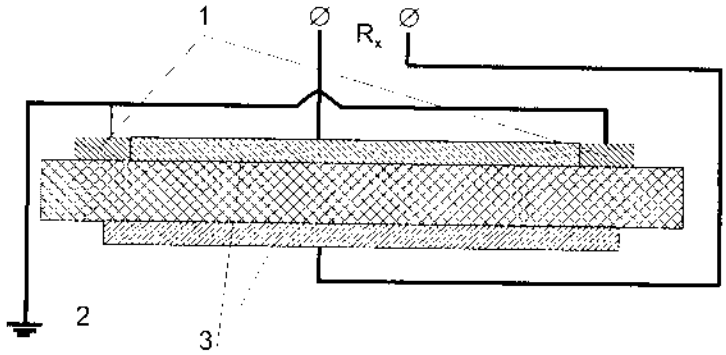
Giá trị ρ_v được tính theo công thức sau:

$$\rho_v = R_x.S_{ef}/d, \tag{4.32}$$

trong đó: R_x – Chỉ số của dụng cụ đo, Ohm

S_{ef} – Diện tích hiệu dụng của điện cực đo, m^2

d – Bề dày mẫu, m.

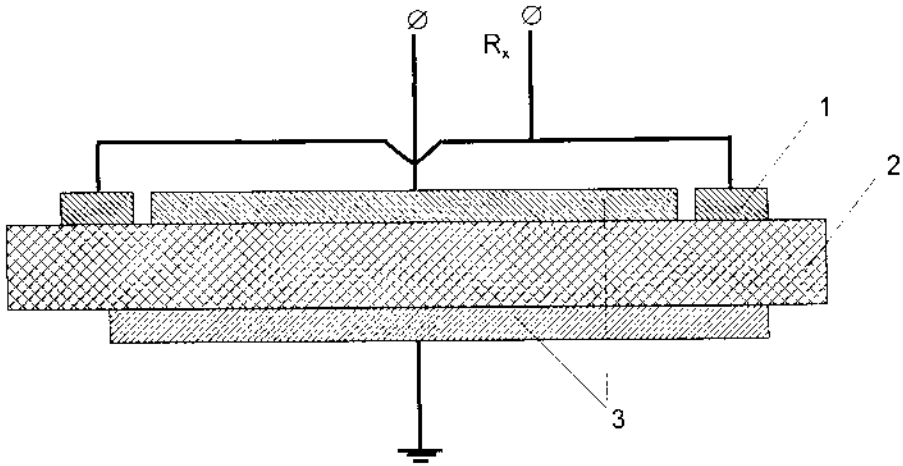


Hình 4.17. *Sơ đồ đo ρ_v*

1. Vòng bảo vệ; 2. Mẫu đo; 3. Điện cực

Sơ đồ điện để đo ρ_s được trình bày trong hình 4.18. Trong trường hợp này, điện cực cao áp được nối đất.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 4.18. *Sơ đồ đo điện trở ρ_s (Vị trí 1,2,3 tương tự như hình 4.17)*

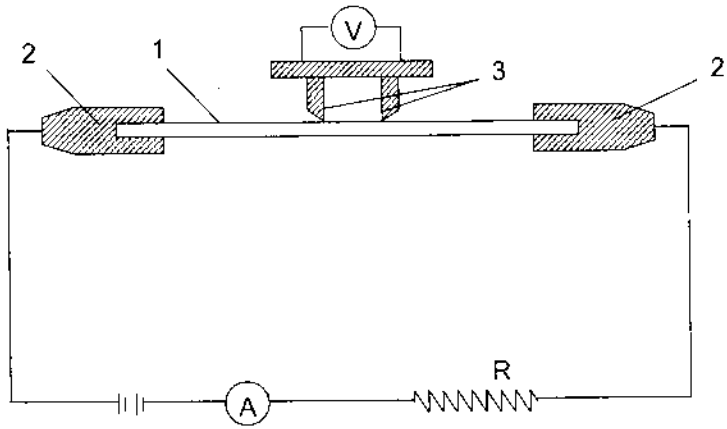
Giá trị ρ_s được tính theo công thức:

$$\rho_s = R_x \cdot \frac{2\pi}{D_1/D_2}, \qquad (4.33)$$

trong đó: R_x – Chỉ số của dụng cụ đo, Ohm

D_1 – Đường kính trong của điện cực (vòng) bảo vệ

D_2 – Đường kính điện cực đo.



Hình 4.19. *Sơ đồ đo ρ_v bằng phương pháp đo thế.*

1. Mẫu đo ; 2. Điện cực dẫn điện; 3. Điện cực đo thế

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

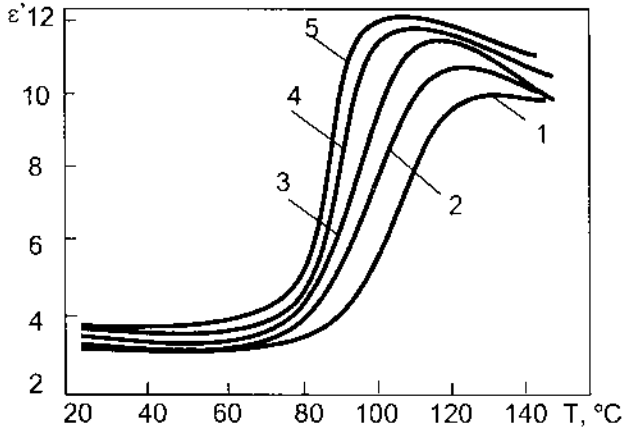
Độ chính xác của phép đo phụ thuộc rất nhiều vào vật liệu điện cực và phương pháp gá lắp chúng. Mẫu có dạng tấm phẳng chữ nhật được đặt lên một tấm cách điện và nối với điện cực dẫn điện (Hình 4.19).

Đối với vật liệu dạng tấm, sức ép của điện cực lên mẫu phải đạt $10KPa$. Dòng điện từ nguồn một chiều qua microampe kế và được điều chỉnh bởi biến trở R sao cho mẫu không bị nóng lên.

Để đo điện trở riêng người ta đo dòng điện một chiều sau một khoảng thời gian nhất định kể từ khi áp đặt hiệu điện thế. Đối với vật liệu polyme định luật Ohm đúng cho tới giá trị cường độ điện trường 10^6V/cm do đó có thể áp dụng định luật Ohm để xác định điện trở. Sơ đồ đo được chọn tuỳ thuộc vào bậc của đại lượng đo. Ví dụ, đối với chất dẻo dẫn điện ($\rho_v < 10^4\Omega$.cm), điện trở của lớp hơi nước, bụi v.v... trên bề mặt lớn hơn nhiều so với điện trở của bản thân mẫu, do đó với các vật liệu này điện trở chỉ được đặc trưng bởi giá trị ρ_s.

Để đặc trưng định lượng các tính chất cách điện người ta sử dụng độ điện thẩm (hằng số điện môi) ε. Độ điện thẩm ε là tỷ số điện dung của tụ điện có dùng chất cách điện giữa hai bản cực với điện dung của tụ điện có chân không giữa hai bản cực. Độ điện thẩm phụ thuộc tần số dòng điện. Đó là do các phần tử cấu trúc của polyme – mắt xích của mạch, các nhóm nguyên tử v.v... được định hướng theo hướng của điện trường. Sự phân cực biến dạng và dipol xảy ra dưới tác dụng của điện trường ngoài lại có tác dụng làm yếu điện trường đó trong chất cách điện. Hiệu ứng này liên quan với điều kiện định hướng của các dipol cơ bản, do đó nó phụ thuộc vào tần số điện trường ngoài. Khi tần số cao, các dipol không kịp định hướng trong một nửa chu kỳ dao động và giá trị độ điện thẩm sẽ nhỏ. Nếu tần số giảm dần sự định hướng một phần các dipol cơ bản sẽ kịp xảy ra. Khi đó cùng với sự định hướng tăng dần, giá trị ε cũng bắt đầu tăng theo và đạt cực đại ứng với mức độ định hướng tối đa có thể có. Dĩ nhiên là nhiệt độ tăng sẽ làm tăng độ linh động của các phần tử cấu trúc và sự thay đổi này thể hiện ở việc thành phần ε' (phần thực trong giá trị phức ε) tăng lên. Trong hình 4.20 là sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ điện thẩm của PVC ở các tần số khác nhau.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 4.20. *Sự phụ thuộc của ε ' vào nhiệt độ của PVC ở các tần số.*

1. 31.600 Hz;
2. 5620 Hz;
3. 1000 Hz;
4. 178 Hz;
5. 32 Hz.

Một phần năng lượng của trường ngoài bị phân tán mất hoàn toàn (không thuận nghịch) trong chất cách điện. Phần năng lượng mất đi trong một đơn vị thời gian gọi là độ tổn hao điện. Nếu đặt điện áp xoay chiều V vào một tụ điện lý tưởng thì cường độ dòng điện I sẽ nhanh hơn điện áp về pha là 90^0. Trong tụ điện lý tưởng sẽ không có tổn hao. Trường hợp giữa hai bản cực của tụ điện là một chất dẻo nào đó, góc giữa hai véctơ điện áp và cường độ dòng điện sẽ nhỏ hơn 90^0. Hiệu số giữa góc lệch pha lý tưởng (90^0) và góc lệch pha thực tế gọi là góc δ , và tgδ chính là thước đo độ tổn hao điện. Hệ số tổn hao ε'' được biểu thị theo công thức:

$$\varepsilon'' = \varepsilon'.\mathrm{tg}\delta .$$

Khi polyme chuyển từ trạng thái thuỷ tinh sang trạng thái mềm cao sẽ quan sát thấy sự thay đổi góc nghiêng đường cong $\varepsilon' = f(-1/T)$. Thực vậy sự thay đổi tính chất của chuyển động nhiệt sẽ kèm theo sự thay đổi tính chất phân cực. Khi đó phải phân biệt sự tổn hao và phân cực dipol nhóm (DG) với các đặc trưng dipol segment (DS) tương ứng. Các đặc trưng DG thể hiện khi mạch chính của đại phân tử hoàn toàn không chuyển động trong chu kỳ dao động của trường ngoài, còn các đặc trưng DS chỉ thể hiện khi $T > T_g$, tức là khi các đoạn của phân tử bắt đầu chuyển động. Do các nhóm phân cực trong mạch đại phân tử có khả năng định hướng theo điện trường ngoài độc lập với nhau và với các thời gian trễ khác nhau nên sẽ có một số pic tổn hao loại DG tương tứng với từng loại nhóm phân cực. Đối với các

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

polyme đồng trùng hợp ngẫu nhiên và polyme đồng thể luôn luôn chỉ có 1 cực đại tổn hao loại DS không phụ thuộc vào cấu trúc của chúng.

Khi năng lượng của điện trường tăng lên thì độ dẫn điện tăng, sự phân cực tăng và sự liên kết giữa các phần tử cấu trúc trong vật liệu polyme giảm xuống. Nếu điện trường đủ mạnh trong chất dẻo sẽ xảy ra những biến đổi không thuận nghịch. Kết quả là vật liệu mất độ bền điện, bị phá huỷ và sự đánh thủng bắt đầu. Những quá trình dẫn đến việc chất dẻo bị mất độ bền điện được xác định bởi cấu trúc chất dẻo và những điều kiện sử dụng như nhiệt độ, thời gian tác động của điện áp v.v...

Có hai loại đánh thủng chính của vật liệu cách điện rắn: đánh thủng điện và đánh thủng nhiệt. Đánh thủng điện đặc trưng cho độ bền điện của polyme. Độ bền điện lớn nhất là của các polyme mà trong phân tử có các nhóm phân cực hoặc nguyên tử *Cl*, *F*. Dưới đây là các số liệu về độ bền điện (điện áp đánh thủng E_{el}) của một số polyme quan trọng nhất được xác định bằng thực nghiệm.

Polyme	E_{el}, MV/m
Polyvinylbutiral	28
PVC (không dẻo hoá)	45
Polycacbonat	35
Polypropylen	28–40
Polystyren	25
Polytetrafloetylen	200–300
Polyetylen	28–36

Đánh thủng nhiệt có đặc trưng là độ bền điện giảm dần theo hàm số mũ khi nhiệt độ tăng. Khi nhiệt độ thấp, độ bền điện của các chất dẻo phân cực thực tế không phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhưng khi nhiệt độ tăng lên vượt quá một giá trị xác định nào đó đặc trưng cho từng loại polyme, độ bền điện giảm xuống nhanh chóng. Ví dụ, với polyetylen nhiệt độ này là 40°C, với polystyren là 90°C (xem hình 4.21). Độ bền điện của polyme phân cực cao hơn polyme không phân cực. Với elastome, độ bền điện phụ thuộc không đơn điệu vào nhiệt độ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

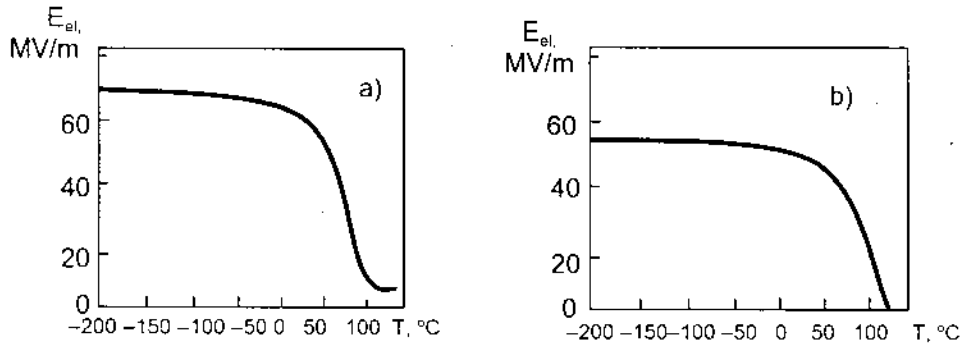
Giá trị độ bền điện cực đại của các elastome tăng lên khi hàm lượng các nhóm phân cực của chúng tăng lên. Khi tăng hàm lượng các nhóm phân cực trong polyme thì cường độ tương tác giữa các phân tử cũng tăng, do đó độ bền điện thường tăng theo năng lượng kết dính nội. Thông thường, độ bền điện thay đổi theo định luật tương tự sự phụ thuộc của độ bền cơ học vào nhiệt độ:

$$E_{el.} = a.\exp.\left(\frac{b}{RT}\right) \tag{4.34}$$

hay
$$\ln E_{el} = \ln a + \frac{b}{R}\cdot\frac{1}{T}, \tag{4.35}$$

trong đó: a, b – Thông số phụ thuộc bản chất polyme.

Các quy luật trên chỉ đúng trong dải nhiệt độ mà trong đó với tần số cho trước của điện trường không có các bước chuyển hồi phục trong vật liệu. Trên hình 4.21 là sự thay đổi độ bền điện của polyetylen $\overline{M} = 1{,}5.10^4$ (a) và polystyren $\overline{M} = 1.10^5$ (b) trong một dải nhiệt độ rộng.



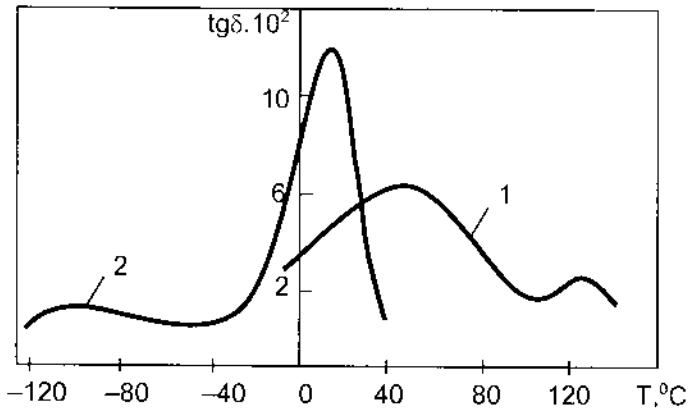
Hình 4.21. *Sự phụ thuộc của độ bền điện E_{el} vào nhiệt độ.*

Tính chất cách điện của polyme phụ thuộc rất lớn vào cấu tạo của chúng. Ví dụ, trong các polyme không phân cực độ tổn hao điện ở ngoài vùng cực đại có giá trị đặc trưng $\mathrm{tg}\delta = (1 \div 3).10^{-4}$. Giá trị ρ_v thường vào khoảng 10^{15} – $10^{16}\Omega$.cm, còn độ điện thấm ở $T < T_g$ vào khoảng 2÷2,5. Thông thường, các polyme không phân cực đặc trưng bởi một hoặc hai cực đại của $\mathrm{tg}\delta$.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đối với polyme phân cực, giá trị ρ_v thấp hơn so với polyme không phân cực: khoảng $10^{10} \div 10^{14}\Omega.cm$, còn giá trị độ điện thẩm lại cao hơn, khoảng 2,5÷3. Giá trị tgδ ở ngoài vùng cực đại là $10^{-3} \div 10^{-2}$. Các số liệu trên là điển hình cho polyme ở trạng thái thuỷ tinh.

Các tính chất cách điện và đặc tính phụ thuộc nhiệt độ – tần số của polyme chịu ảnh hưởng trước hết của các yếu tố cấu trúc nào mà có khả năng hoặc thay đổi cường độ tương tác giữa các phân tử, hoặc thay đổi sự cản trở không gian khi dịch chuyển các nhóm phân cực. Ví dụ, ta xét polymetylmetacrylat và polymetyl acrylat: khi thay nguyên tử hydro trong polymetyl acrylat bằng nhóm CH_3, giá trị cực đại của tgδ dịch rõ rệt sang vùng có nhiệt độ cao hơn (Hình 4.22).



Hình 4.22. *Sự phụ thuộc của tgδ vào nhiệt độ với tần số 20 Hz*

1. Polymetylmetacrylat; 2. Polymetyl acrylat.

4.3.2. Độ dẫn điện

Thông thường, các chất dẻo là các chất cách điện tốt. Tuy nhiên, dưới tác dụng của tia phóng xạ, dù là cường độ rất nhỏ, độ dẫn điện của chất dẻo cũng tăng lên đáng kể. Sau khi ngừng tác động độ dẫn lại giảm xuống. Đã xác định được rằng sự tăng độ dẫn điện của polyme dưới tác dụng của tia phóng xạ là do sự xuất hiện độ dẫn điện tử do tương tác của các hạt năng lượng cao hoặc tia γ với các phân tử polyme. Nếu mạch đại phân tử có chứa liên kết đôi hoặc liên kết ba liên hợp thì polyme có thể biểu thị các tính chất

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

của chất bán dẫn. Các đám mây điện tử π của các nguyên tử cacbon kề nhau sẽ phủ lên nhau và hình thành một đám mây chung của các điện tử π giải toả theo toàn mạch đại phân tử. Các polyme bán dẫn có khả năng dẫn điện và trong một số trường hợp chúng gần với kim loại về độ dẫn điện. Độ dẫn điện của polyme bán dẫn nằm trong khoảng $10^{-13} \div 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$ và tăng với nhiệt độ theo định luật hàm số mũ.

Một số polyme bán dẫn có khả năng nắn dòng điện. Chúng có nhiệt điện áp trong khoảng 3 – 3000 mV/độ. Cần nhấn mạnh rằng chất bán dẫn là các vật thể thuận từ và chúng thể hiện độ nhạy từ khoảng $(1 - 8).10^{-6}$ đơn vị. Trong các polyme với những phân tử có điện tử giải toả, các nhóm nguyên tử có thể tiến gần nhau đến mức các điện tử vòng ngoài của chúng bao phủ lên nhau. Khi đó có thể có các bước chuyển không kích hoạt (còn gọi là bước chuyển đường hầm) của các điện tử từ phân tử này sang phân tử khác. Khi trong đại phân tử có các điện tử giải toả có khả năng di chuyển dọc theo mạch, polyme sẽ thể hiện tính chất của bán dẫn.

Trên đây là cơ chế dẫn điện của polyme không độn. Việc đưa những chất độn khác nhau vào polyme có thể làm xuất hiện những cơ chế dẫn điện hoàn toàn khác. Ví dụ, khi đưa vào polyme các chất độn dẫn điện (một số loại cacbon kỹ thuật, graphit, bột kim loại) sẽ xuất hiện các cấu trúc chuỗi từ các hạt chất độn. Nếu các cấu trúc chuỗi không tự hình thành thì để có vật liệu dẫn điện cần dùng một lượng lớn chất độn dẫn điện. Trong một số trường hợp có thể tạo ra được cấu trúc chuỗi, ví dụ như đưa vào polyme chất độn sắt từ (bột niken) và tiến hành đóng rắn vật liệu trong từ trường. Khi đó các phần tử niken sẽ phân bố dọc theo đường sức và tuỳ thuộc vào dạng của từ trường mà giá trị của ρ_v trong các hướng khác nhau có thể thay đổi trong vài bậc. Chẳng hạn giá trị ρ_v của nhựa epoxy là $10^{14}.\Omega.cm$, sau khi đưa vào 37% (thể tích) niken, ρ_v có thể giảm xuống đến $10^{-4}.\Omega.cm$. Đôi khi ρ_v có thể giảm tới 20 bậc. Độ dẫn điện của các hệ thống như vậy nói chung được xác định bởi: độ dẫn điện của hạt chất độn, nồng độ của chúng, số lượng mối tiếp xúc giữa các hạt có thể cho dòng điện qua trong một hướng nhất định, điện trở tiếp xúc, điện trở và độ dày của lớp chất kết dính giữa các hạt chất độn.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Những đặc trưng kể trên liên quan tới các hệ thống trong đó các chất độn dẫn điện tạo ra cấu trúc chuỗi. Ví dụ, hệ thống như vậy được tạo ra khi đưa than axetylen vào polyme với tỷ lệ 40 – 60% (khối lượng). Tuy nhiên, nếu đưa chất độn dẫn điện vào polyme, giả sử vào PP, thì dù có phân tán tốt cũng không tạo ra cấu trúc chuỗi. Các hạt cacbon kỹ thuật cạnh nhau bị phân cách bởi một lớp polyme mà các phân tử trong đó đã được định hướng.

Để giải thích độ dẫn điện của các hệ thống mà trong đó chất độn dẫn điện không hình thành các cấu trúc chuỗi, người ta đã đề xuất mô hình theo đó các hạt chất độn phân bố đều trong polyme nền. Sự phân bố này sẽ được thuận lợi hơn khi trong lúc tiếp xúc với polyme các hạt chất độn đồng thời được làm nhiễm điện và tích điện. Khi tiếp tục được khuấy trộn trong hỗn hợp polyme nóng chảy các hạt chất độn có xu hướng tách xa nhau tối đa. Trong mô hình mẫu PP độn cacbon kỹ thuật nêu trên (15 – 25% khối lượng), độ dẫn điện được xác định trước hết bởi độ dày lớp polyme giữa các hạt chất độn. Việc xác định dấu của sức điện động nhiệt trong PP độn cacbon kỹ thuật cho thấy các phần tử mang điện có dấu dương (+). Điều này cho phép kết luận trong hệ thống này có sự dẫn điện theo cơ chế "lỗ hổng" qua lớp polyme. Trên bề mặt lớp tiếp xúc polyme – than, do nồng độ các phần tử mang điện tự do lớn, sẽ xuất hiện lớp điện tích kép và xung quanh các hạt chất độn sẽ hình thành một điện trường. Trong trường hợp vùng hoạt động của các điện tích phủ lên nhau thì sẽ tạo ra một hệ thống mà nếu có tác động của trường ngoài sẽ tạo ra dòng điện. Khi hàm lượng chất độn thấp, tức là độ dày của các lớp polyme giữa các hạt trong hệ đủ lớn, sẽ có những vùng mà điện tích không thể vượt qua. Những vùng đó là các barie đối với dòng điện và hệ thống như vậy không phải là vật dẫn.

Việc đưa các chất độn dẫn điện vào các tổ hợp polyme nhiệt rắn chưa đóng rắn làm tăng mạnh các đặc trưng điện của chúng. Trong quá trình đóng rắn số lượng mối tiếp xúc giữa các hạt chất độn dẫn điện tăng lên, do đó vật liệu trở thành dẫn điện.

Một chỉ tiêu quan trọng đối với vật liệu dùng làm các sản phẩm đốt nóng là hệ số nhiệt điện trở (HND). Khi HND dương, sự đốt nóng vật liệu sẽ kèm theo tăng ρ_v, giảm cường độ dòng điện và giảm lượng nhiệt toả ra. Do đó vật liệu sẽ tự động bảo vệ được khỏi sự đốt nóng. Còn nếu HND âm, hiệu quả sẽ ngược lại.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Việc sử dụng chất độn không dẫn điện phối hợp với chất độn dẫn điện có ảnh hưởng đáng kể đến giá trị ρ_v của tổ hợp. Các hạt dẫn điện có thể hấp phụ lên bề mặt chất độn không dẫn, kết quả là tạo thành một cấu trúc dẫn điện ba chiều. Các sản phẩm đi từ nhựa epoxy lỏng có độn hỗn hợp graphit–cao lanh (theo tỷ lệ 1:5) bằng cách ép sơ bộ dưới chân không rồi ép nóng 250^{0}C có giá trị HND dương cố định. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của ρ_v của các vật liệu loại này có dạng:

$$\rho_v = \rho_o e^{E/(2kT)}, \qquad (4.31)$$

trong đó: ρ_0 – Giá trị ngoại suy của ρ_v khi $T \to 0$

E – Năng lượng hoạt hoá của sự dẫn

k – Hằng số Bolzmann

T – Nhiệt độ tuyệt đối.

Sự phụ thuộc $\ln \rho_v - f(1/T)$ là một đường cong bao gồm hai đoạn thẳng. Năng lượng hoạt hoá (bề rộng vùng cấm) được tính bằng tang góc nghiêng của hai đoạn trên và tương ứng bằng $1{,}3.10^{-20}$ J và $1{,}6.10^{-21}$ J. Ở nhiệt độ dưới 160 – 170^{0}C sự chuyển dịch điện tích trong vật liệu là do các tạp chất dẫn điện, còn ở nhiệt độ cao hơn là do graphit. Điều này đã được xác nhận bằng cách đo hiệu ứng Holl.

Các chất dẻo dẫn điện không qua xử lý nhiệt có độ dẫn kiểu ρ (tương tự chất bán dẫn). Các mẫu xử lý nhiệt ở nhiệt độ dưới 200^{0}C cũng có độ dẫn kiểu ρ, còn xử lý ở 225 – 270^{0}C thì có độ dẫn cả kiểu p và n.

Trong quá trình gia công và sử dụng các sản phẩm bằng chất dẻo, do ma sát và biến dạng có thể xuất hiện các điện tích. Vì vậy, cần bảo đảm cho các điện tích đó được thoát đi để phòng cháy, phóng điện và hao mòn sản phẩm trước thời hạn. Để làm điều này ngoài các biện pháp đạt được độ dẫn điện thể tích ở trên còn có thể tạo cho chất dẻo độ dẫn điện bề mặt.

Trong nhiều trường hợp người ta phủ lên bề mặt sản phẩm một lớp polyme dẫn điện. Ví dụ, lớp vỏ PVC dẫn điện được dùng cho các loại dây cáp. Trong số các chất chống tĩnh điện đưa vào thành phần chất dẻo hoặc phủ lên bề mặt sản phẩm có thể dùng chất hoạt động bề mặt (HĐBM).

Theo cơ chế chống tĩnh điện chất HĐBM chia làm ba nhóm: chất háo nước, phân cực và dầu. Đưa các HĐBM háo nước vào chất dẻo làm tăng cường sự hút ẩm từ không khí và tạo nên một lớp dẫn điện mỏng trên bề mặt

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

sản phẩm. Các chất này không hiệu quả trong không khí khô. Các chất HĐBM phân cực (ví dụ các muối amôn bậc 4) có hiệu quả dù chỉ có vết ẩm. Còn chất HĐBM dầu làm giảm đáng kể ma sát giữa bề mặt polyme và các vật thể khác, do đó sự tích điện trên bề mặt giảm đi.

Khi sản xuất các sản phẩm có thành dày và giá trị ρ_v nhỏ người ta thường đưa chất độn sắt từ vào và cho đóng rắn vật liệu trong từ trường. Cần lưu ý rằng việc đặt từ trường lên chất dẻo sẽ không chỉ tạo ra các cấu trúc dẫn điện tương ứng mà còn kèm theo các hiệu ứng khác. Khi xử lý polyme không độn bằng cách đó ta sẽ quan sát thấy sự thay đổi nhiệt độ mà tại đó xảy ra độ tổn hao điện cực đại.

4.4. MA SÁT VÀ MÀI MÒN

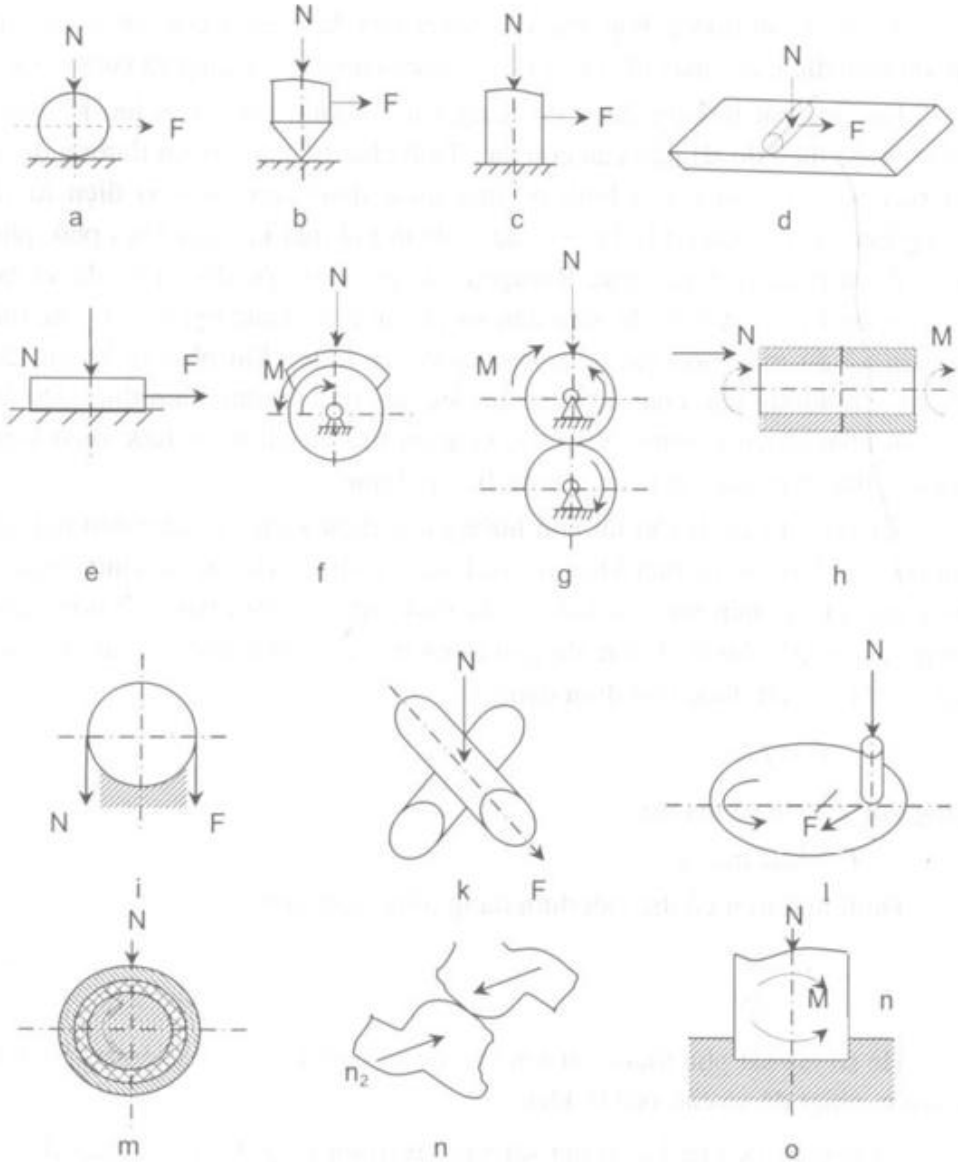
Tính chất ma sát đặc biệt của chất dẻo khi chúng tiếp xúc với bề mặt của các vật liệu khác nhau nhiều khi cho phép hoàn thiện đáng kể các máy và cơ cấu về mặt kỹ thuật cũng như kinh tế. Chúng cho phép tạo ra các tổ hợp tự bôi trơn có khả năng làm việc trong chân không hoặc các cơ cấu hãm có thể bảo toàn các đặc trưng sử dụng cao trong thời gian dài với khoảng nhiệt độ, tải trọng và tốc độ rộng. Ví dụ, vấn đề nâng cao tuổi thọ các sản phẩm polyme làm việc trong điều kiện tiếp xúc với thực phẩm hoặc môi trường xâm thực có ý nghĩa to lớn đối với nền kinh tế quốc dân. Trong quá trình sử dụng thường xuất hiện ma sát lớn giữa polyme và môi trường. Sự cọ sát của polyme với bề mặt làm việc của máy móc xác định khả năng làm việc và năng suất máy. Tất cả điều đó chứng tỏ sự cần thiết phải nghiên cứu một cách nghiêm túc quá trình cọ sát của polyme.

4.4.1. Bản chất sự cọ xát của polyme

Trong quá trình cọ sát sẽ xảy ra tương tác cục bộ của các lớp bề mặt vật liệu trên các diện tích rất nhỏ. Sự tương tác này làm thay đổi cấu trúc và tính chất của vật liệu trên lớp bề mặt bị cọ xát. Đối với chất dẻo, các thay đổi này rất mạnh và chúng xảy ra dưới tác dụng của nhiệt, tác động cơ học, các chất hoạt động bề mặt, điện tích xuất hiện (do cọ xát) v.v...

Để có sản phẩm từ chất dẻo với một tổ hợp các tính chất cho trước, điều quan trọng là phải sử dụng các sơ đồ thử nghiệm độ ma sát mô phỏng được các điều kiện sử dụng chung nhất, điển hình nhất. Một số sơ đồ như vậy được biểu thị trong hình 4.23.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012



Hình 4.23. *Các sơ đồ cơ bản để thử nghiệm độ cọ xát của vật liệu*
N – Lực pháp tuyến; F – Lực ma sát; M – Momen quay.

Trong hình trên, các vị trí a–d biểu thị các sơ đồ ma sát trượt và ma sát lăn thông thường; vị trí e – sự trượt của mặt phẳng song song; f, h – ổ bi radial và cơ cấu hãm (phanh); g – trục lăn; i, k – ma sát của sợi ; l – chổi tiếp xúc; m – ổ bi trượt; n – bánh răng; o – cơ cấu chốt xoay.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trong đa số trường hợp, các đặc trưng cần đánh giá trước hết là lực ma sát, độ bám dính, các thay đổi cơ lý của bề mặt, chuyển vị ngang và vuông góc.

Lực ma sát thường được đo bằng các phương pháp cân lực kế hoặc tenzo, hoặc theo độ tắt dần của con lắc. Tính chất bề mặt cọ xát thường được xét theo kết quả đo tuyến hình bề mặt hoặc theo kính hiển vi điện tử và quang học. Tính chất cơ lý bề mặt được đánh giá qua kết quả khối phổ, phổ điện tử, và phân tích cấu trúc Rontgen. Sự gia tăng tốc độ, nhiệt độ và tải trọng trong kỹ thuật hiện đại dẫn đến sự gia tăng độ khắc nghiệt của các thử nghiệm về độ mài mòn vật liệu. Bên cạnh đó, nhiều khi phải tính đến các yếu tố ảnh hưởng như chân không sâu, bức xạ, môi trường xâm thực. Do đó đã xuất hiện nhiều phương pháp thử nghiệm ma sát tái hiện được điều kiện sử dụng đặc biệt của sản phẩm và vật liệu polyme.

Ta xét một cách vắn tắt ảnh hưởng của điều kiện sử dụng đến ma sát của polyme lên các bề mặt khác nhau. Lực ma sát là sức cản sự chuyển dịch trong mặt phẳng tiếp xúc của hai vật thể được ép vào nhau bởi lực vuông góc (pháp tuyến) N. Với một mức độ gần đúng nào đó, định luật ma sát cho các cặp vật thể cọ xát được viết dưới dạng:

$$F = f.N, \tag{4.36}$$

trong đó: f – Hệ số ma sát

F – Lực ma sát.

Định luật trên có thể viết dưới dạng tổng quát hơn:

$$f = \frac{\partial F}{\partial N}. \tag{4.37}$$

Hệ số ma sát phụ thuộc rất lớn vào tải trọng vuông góc pháp tuyến, tốc độ trượt, nhiệt độ và các yếu tố khác.

Sự phụ thuộc của hệ số ma sát vào tải trọng thay đổi theo nhiệt độ. Ở nhiệt độ thử nghiệm cố định, hệ số ma sát giảm khi tải trọng tăng, còn nếu tải trọng cố định, hệ số ma sát tăng khi nhiệt độ tăng.

Khi thay đổi nhiệt độ và tốc độ trượt thì chất dẻo có thể thay đổi tính cách: chúng có thể như vật thể ở trạng thái thuỷ tinh, có thể là vật thể mềm cao hoặc vật thể dẻo. Đặc tính của các quá trình xác định sự cọ xát cũng có thể thay đổi. Trong trường hợp lý tưởng ma sát không gắn với mài mòn, do đó trong quá trình cọ xát không thể có sự phá huỷ bề mặt vật liệu. Tuy

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

nhiên, trong thực tế luôn luôn có sự mài mòn vật liệu ở những vị trí có cọ xát. Mức độ mài mòn chất dẻo một phần do nhiệt độ quyết định.

Quan sát quá trình ma sát trong điều kiện đẳng nhiệt là rất khó vì trong vùng tiếp xúc giữa hai mặt phẳng luôn luôn có sự toả nhiệt. Ngoài ra có thể có hai loại tương tác của các vật thể khi cọ xát với nhau. Loại thứ nhất là do các lực bám dính tại các điểm tiếp xúc gây ra. Các lực này cản trở sự trượt, do đó sự trượt chỉ có thể xảy ra khi phá vỡ các liên kết cục bộ tương ứng. Loại thứ hai là do các chỗ lồi lõm trên bề mặt tiếp xúc mắc vào nhau và sự biến dạng nhiều lần của các chỗ lồi lõm đó khi trượt. Trong trường hợp này, công của lực ma sát sẽ tiêu thụ vào tổn hao trễ của các biến dạng nhiều lần.

Một cách gần đúng, lực ma sát có thể biểu diễn dưới dạng tổng của hai thành phần, mỗi thành phần thể hiện một cơ chế cọ xát nêu trên:

$$F = F_a + F_t, \tag{4.38}$$

trong đó: F_a và F_t tương ứng là các thành phần bám dính và trễ của lực ma sát.

Thành phần bám dính được xác định bởi năng lượng và mật độ các liên kết bám dính (mật độ là số lượng liên kết trên một đơn vị diện tích tiếp xúc thực tế). Tích số của độ bền liên kết với mật độ của chúng xác định giá trị riêng trung bình của độ bền trượt (tính cho diện tích tiếp xúc thực tế). Như vậy:

$$F_a = A.\ S_{th}, \tag{4.39}$$

trong đó: A – Thành phần bám dính của lực ma sát tính cho 1 đơn vị diện tích tiếp xúc thực tế;

S_{th} – Diện tích tiếp xúc thực tế.

Khi hai vật thể rắn tiếp xúc với nhau, đại lượng S_{th} chỉ chiếm một phần nhỏ của toàn bộ bề mặt tiếp xúc. Nếu chất dẻo tham gia cọ xát có khả năng biến dạng dễ dàng (tuỳ thuộc chế độ biến dạng) thì với sự tăng tải trọng vuông góc (pháp tuyến) đại lượng S_{th} sẽ tăng theo và trong trường hợp tới hạn có thể bằng diện tích bề mặt tiếp xúc. Bản chất kết dính của ma sát được thể hiện rõ ràng khi chất dẻo cọ xát với bề mặt tương đối nhẵn không có các màng bụi và chất lỏng. Việc sử dụng chất bôi trơn làm giảm mạnh độ bám dính, do đó ma sát cũng giảm theo.

Khi cọ xát một chất dẻo cứng vào một bề mặt cứng, giá trị S_{th} nhỏ hơn trường hợp chất dẻo dễ biến dạng, do đó vai trò thành phần kết dính giảm

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

xuống. Ngược lại vai trò của thành phần tổn hao trễ tăng lên. Đó là vì các ứng suất cục bộ trên các chỗ lồi lõm của mặt phẳng cứng tăng lên.

Như vậy, với các điều kiện cọ xát như nhau, các loại chất dẻo khác nhau thể hiện các bản chất ma sát khác nhau. Điều đó gây ra sự phụ thuộc khác nhau của lực ma sát hoặc hệ số ma sát vào tải trọng.

Những điều nêu trên chứng tỏ rằng ma sát của chất dẻo thuộc loại các quá trình hồi phục. Các quá trình này phản ánh những đặc điểm riêng biệt của cấu trúc polyme. Do đó có thể dự đoán rằng hệ số ma sát phụ thuộc vào nhiệt độ và tốc độ trượt. Dạng của sự phụ thuộc này được xác định bởi các đặc điểm cấu trúc của polyme cũng như chế độ làm việc của nó tại các vùng cọ xát.

4.4.2. Ảnh hưởng của tốc độ trượt và nhiệt độ đến ma sát

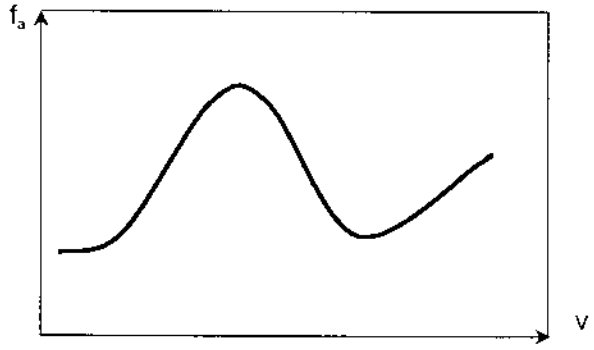
Ta xét sự phụ thuộc vào nhiệt độ và tốc độ trượt của hai thành phần (bám dính và trễ) trong hệ số ma sát.

Thành phần bám dính f_a được xác định từ công thức:

$$F_a = f_a.N. \tag{4.40}$$

Với tải trọng vuông góc (pháp tuyến) cố định, tốc độ trượt càng lớn thì thành phần bám dính càng lớn.

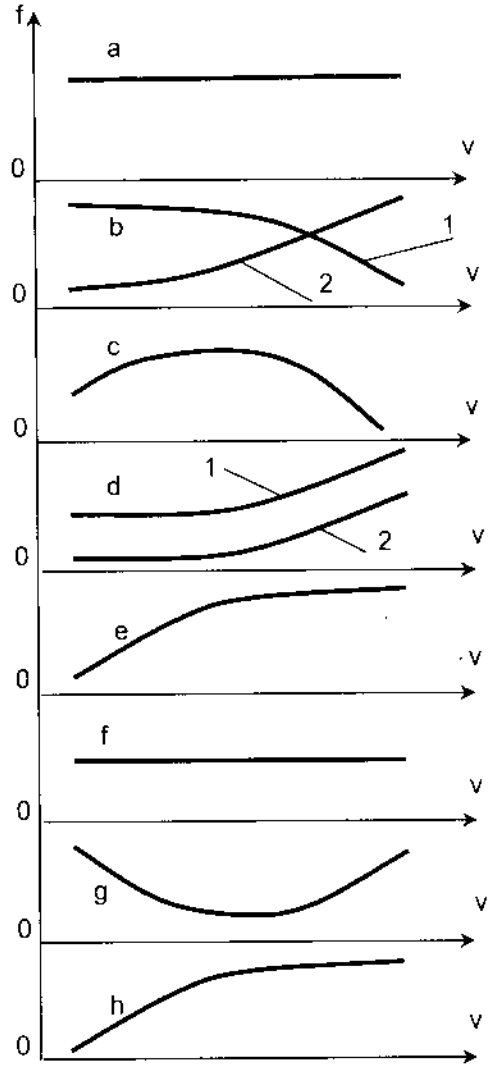
Cần nhận thấy rằng tại các vị trí tách lớp, vật liệu polyme thể hiện xu hướng định hướng của nó. Mức độ định hướng phụ thuộc vào tốc độ tương đối của hai bề mặt trượt lên nhau. Bắt đầu từ một tốc độ trượt đủ lớn, sự định hướng sẽ giảm khi tốc độ tăng vì các hiệu ứng định hướng không kịp phát triển.



Hình 4.24. *Sơ đồ biểu diễn sự phụ thuộc của thành phần bám dính trong hệ số ma sát f_a vào tốc độ trượt v của chất dẻo.*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Ta biết rằng sự định hướng làm tăng đáng kể độ bền polyme, do đó khi sự định hướng giảm thì độ bền kết dính ngoại cũng giảm theo. Tuy nhiên, từ một tốc độ đủ lớn, khi sự định hướng không xảy ra, độ bền kết dính ngoại lại tăng theo sự tăng tốc độ trượt tương tự độ bền kết dính nội. Như vậy, sự phụ thuộc của f_a vào tốc độ trượt được thể hiện ở hình 4.24.



Hình 4.25. *Sơ đồ sự phụ thuộc của hệ số ma sát f vào tốc độ trượt v đối với một số cặp cọ xát.*

a. PET – thép; PE – thép
b. PS–PS (1); PA–PA (2)
c. Thép – PET
d. Thép–PET (olygome) (1)
– Thép – PA (olygome) (2)
e. Thép – PTFE
f. Sợi polyme – sợi polyme
g. Thép – PA
h. Thép – cao su (đã lưu hoá)

Đối với thành phần trễ thì sự phụ thuộc vào tốc độ trượt của nó sẽ tương tự các tổn hao trễ khác của chất dẻo. Giá trị các tổn hao trễ thường không đáng kể khi tốc độ trượt quá nhỏ hoặc quá lớn vì thành phần biến

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

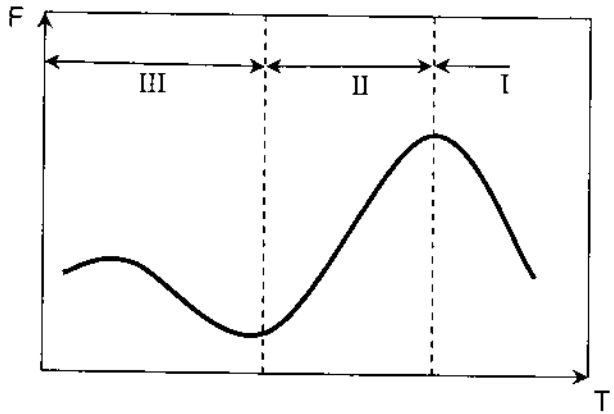
dạng mềm cao không kịp phát triển. Ở dạng tổng quát, sự phụ thuộc của hệ số ma sát f vào tốc độ trượt sẽ là tổ hợp của hai đường cong phụ thuộc tốc độ trượt của f_a và f_t. Vì vậy, trong các khoảng tốc độ trượt và nhiệt độ khác nhau, giá trị f của polyme có thể tăng, giảm hoặc không thay đổi theo tốc độ trượt. Trên hình 4.25 là sơ đồ sự phụ thuộc vào tốc độ trượt của hệ số ma sát của một số cặp cọ xát.

Trong vùng các tốc độ trượt rất bé (khoảng 10^{-5} cm/s) các polyme mạch cứng không thể hiện sự phụ thuộc của hệ số ma sát vào tốc độ trượt. Khi tốc độ trượt đủ lớn, xu hướng chung là f_a tăng dần theo sự tăng tốc độ trượt. Khi nhiệt độ tăng, sự thăng giáng của năng lượng chuyển động nhiệt sẽ thúc đẩy quá trình phá vỡ các liên kết giữa các phân tử, do đó vị trí các điểm cực trị trên đường cong $f = \varphi(v)$ sẽ dịch chuyển về phía có tốc độ lớn hơn.

Khi thay đổi nhiệt độ, hệ số ma sát cũng thay đổi tuỳ thuộc vào sự thay đổi các tính chất cơ học và lưu biến của chất dẻo (độ cứng, độ nhớt).

Khi nhiệt độ tăng, hệ số ma sát của cao su đầu tiên giảm mạnh, sau đó lại tăng. Đối với đa số các polyme nhiệt dẻo, nhiệt độ lên tới 50 – 80°C ít có ảnh hưởng đến hệ số ma sát. Bắt đầu từ 80°C có thể quan sát thấy sự tăng đáng kể hệ số ma sát của polyamid và polyfomandehyt khi nhiệt độ tăng. Ngược lại, với chất dẻo chứa flo, cũng ở khoảng nhiệt độ này hệ số ma sát lại giảm khi nhiệt độ tăng.

Những nghiên cứu chi tiết cho thấy ở dạng tổng quát sự phụ thuộc vào nhiệt độ của lực ma sát $F = \varphi(T)$ đối với các polyme vô định hình có dạng như hình 4.26.



Hình 4.26. *Sự phụ thuộc của lực ma sát F vào nhiệt độ T.*

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đường cong $F = \varphi(T)$ có thể chia một cách quy ước ra ba đoạn: đoạn I ứng với trạng thái mềm cao của polyme; đoạn II – vùng chuyển tiếp và đoạn III – trạng thái thuỷ tinh. Trong đoạn I, sự tăng lực ma sát khi nhiệt độ giảm là do ở trạng thái mềm cao, thành phần bám dính F_a giữ vai trò chủ đạo, và sự giảm nhiệt độ luôn luôn kèm theo giảm tần số đứt các liên kết bám dính bởi năng lượng chuyển động nhiệt. Trong vùng chuyển tiếp (vùng II), khi nhiệt độ giảm, tại các vùng phát triển vết đứt xé, độ định hướng của polyme giảm xuống do đó các liên kết giữa hai mặt phẳng cọ xát dễ bị phá huỷ hơn.

Đồng thời với quá trình trên, khi chất dẻo chuyển từ trạng thái mềm cao sang trạng thái thuỷ tinh (vùng III), vai trò của tổn hao trễ lớn dần tới mức chúng trở nên chủ đạo. Sự phụ thuộc của các tổn hao trễ vào nhiệt độ là không đơn điệu. Các quá trình kết tinh có thể điều chỉnh đôi chút dạng chung của đồ thị phụ thuộc trên, nhưng đặc tính của đường cong không thay đổi.

Những quy luật xác định đặc tính của chất dẻo trong các kết cấu ma sát như nêu trên đã phản ánh vai trò quan trọng của kết dính ngoại trong quá trình ma sát. Kết dính ngoại được hiểu là liên kết phân tử giữa hai vật thể. Vì vậy, pha đầu tiên của sự hình thành liên kết kết dính ngoại phải là thiết lập sự tiếp xúc phân tử. Điều này được thực hiện hoặc bởi sự khuếch tán giữa hai đầu mút của các đại phân tử từ hai vật thể vào nhau, hoặc sự lấp đầy các lỗ hổng trên bề mặt một vật thể bởi chất dẻo từ vật thể kia.

Khi có sự tiếp xúc giữa hai mặt phẳng của hai vật thể polyme ở trạng thái mềm cao, lẽ tự nhiên là sự khuếch tán các đầu mút đại phân tử từ vật thể này sang vật thể khác có xác suất rất lớn. Xác suất này còn cao hơn nữa nếu bề mặt tiếp xúc có nhiệt độ cao. Sự khuếch tán này thúc đẩy sự dịch chuyển các đại phân tử tạo nên vật thể và kết quả là số lượng các điểm tiếp xúc giữa các phân tử tăng lên. Như vậy, các liên kết kết dính ngoại tạo ra bởi các tiếp xúc phân tử cũng tăng theo.

Tuy nhiên, khi một trong hai vật thể là kim loại hoặc polyme ở trạng thái thuỷ tinh thì khó có thể xảy ra sự khuếch tán các đại phân tử của polyme vào vật thể kia. Do thời gian tiếp xúc rất ngắn, trong trường hợp này vai trò chủ đạo thuộc về cơ chế "vi lưu biến", tức là sự chảy của một polyme ở trạng thái chảy nhớt vào các lỗ hổng hoặc khuyết tật trên bề mặt kim loại hoặc

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

polyme cứng kia. Bản chất và độ bền của các liên kết loại này có thể rất khác nhau tuỳ thuộc vào bản chất hoá học của các bề mặt tiếp xúc nhau.

Sự cọ xát của polyme vào các bề mặt khác nhau trong nhiều trường hợp còn quyết định sự mài mòn của vật thể polyme.

4.4.3. Sự mài mòn

Mài mòn là sự phá huỷ các lớp bề mặt polyme trong khi cọ xát. Trong quá trình mài mòn, vật liệu bị tách khỏi bề mặt cọ xát. Khi đánh giá độ chịu mài mòn của chất dẻo nên chọn một đặc trưng không thay đổi theo cường độ cọ xát. Ví dụ, chọn tỷ số giữa cường độ mài mòn chung và cường độ cọ xát. Sự đánh giá độ chịu mài mòn theo tỷ số trên có tính gần đúng do sự phụ thuộc khá mạnh của sự mài mòn không chỉ vào tính chất vật liệu mà cả vào điều kiện thử nghiệm.

Cường độ mài mòn I có thể đánh giá định lượng theo một đại lượng không có số đo:

$$I_n = \Delta h/\Delta L = \Delta V/(A.\Delta L), \qquad (4.41)$$

trong đó: Δh – Bề dày lớp bị mài đi

ΔV – Thể tích lớp bị mài đi

ΔL – Quãng đường cọ xát

A – Diện tích chuẩn của bề mặt cọ xát.

Độ mài mòn cũng có thể đặc trưng bằng chỉ tiêu năng lượng:

$$I_W = \Delta V/W, \qquad (4.42)$$

trong đó: W – Năng lượng cọ xát.

Sự tiếp xúc giữa hai vật thể không xảy ra trên toàn bộ bề mặt tiếp xúc chuẩn, mà chỉ định vị ở những vị trí tiếp xúc của các dạng gồ ghề luôn tồn tại trên bề mặt vật thể chất dẻo. Tại những vị trí đó xuất hiện các ứng suất cục bộ và có thể phát triển các biến dạng rất lớn.

Sự mài mòn chất dẻo xảy ra theo các cơ chế khác nhau: cơ chế "giấy ráp", cơ chế cọ xát (mài) và cơ chế kết dính nội. Mài mòn kiểu "giấy ráp" xảy ra do sự cắt, cào bề mặt vật liệu bởi các mấu lồi cứng của vật liệu gây cọ xát. Dấu hiệu bên ngoài của mài mòn theo cơ chế này là các vạch đặc trưng

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

trên bề mặt sắp xếp dọc theo hướng chuyển động tương hỗ của hai vật cọ xát. Mài mòn do cọ xát xuất hiện do lực ma sát của các điểm lồi kéo mạnh các lớp bề mặt chất dẻo. Vì vậy, vùng tiếp xúc sẽ chịu tải trọng động liên tục và kết quả là xảy ra phá hoại do mỏi. Số lần chịu tải trọng cho đến khi có phá hoại bề mặt phụ thuộc vào độ bền ban đầu của vật liệu, cường độ biến đổi năng lượng cơ học thành năng lượng nhiệt, điện hoặc hoá, và vào dạng tải trọng. Nếu ứng suất tiếp xúc đạt tới giá trị độ bền thì sự phá huỷ có thể xảy ra ở ngay lần đặt tải trọng đầu tiên. Nếu sự vi phá huỷ xảy ra (bóc tách các hạt chất dẻo) sau một hoặc vài lần đặt tải thì sự mài mòn có thể theo hai cơ chế: "giấy ráp" (sự cắt rạch tế vi) và kết dính nội (lực ma sát đạt tới giá trị độ bền tại các điểm lồi của vật liệu). Tuỳ thuộc vào trạng thái của chất dẻo và điều kiện thử nghiệm, cơ chế mài mòn dạng này có thể chuyển sang dạng khác.

Do việc sử dụng các vật liệu compozit có độn ngày càng tăng và khả năng xuất hiện các phương pháp công nghiệp chế tạo và gia công chất dẻo loại norplast (tức là polyme có hàm lượng độn cao và được tổng hợp ngay trong quá trình độn), rất cần đánh giá ảnh hưởng của chất độn đến sự mài mòn thiết bị trong quá trình gia công sản phẩm. Ví dụ, đối với một số loại máy đùn nhựa PE, dự trữ làm việc là 20.000 giờ. Khi độn 30% (khối lượng) sợi thuỷ tinh, dự trữ công tác là 7400 giờ.

Tốc độ mài mòn riêng của thiết bị (tính bằng g/(cm^2.s)), khi gia công một compound đi từ PE có thể còn nhỏ hơn cả khi gia công bản thân PE (ví dụ, đối với thiết bị thép 40XH2MA nhỏ hơn 2 lần, còn thép 38X2MIOA nhỏ hơn tới 7 – 8 lần). Đó là do khả năng mài theo kiểu "giấy ráp" của chất độn vẫn giữ nguyên nhưng độ ăn mòn hoá học của compound giảm đáng kể. Độ ăn mòn hoá học giảm là do sự trung hoà các sản phẩm gây ăn mòn kim loại trong quá trình tạo hạt của compound, cũng như sự trung hoà các sản phẩm axit (xuất hiện trong quá trình phân huỷ oxy hoá – nhiệt của polyme) bởi một số cấu tử, chẳng hạn stearat kẽm.

4.5. ĐỘ THẨM THẤU KHÍ

Sự thẩm thấu là quá trình dịch chuyển các chất thấp phân tử qua một màng mỏng do có sự chênh lệch áp suất, nồng độ hoặc nhiệt độ ở hai phía của màng.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

4.5.1. Cơ chế sự thẩm thấu khí của polyme

Quá trình dịch chuyển qua màng mỏng có thể xảy ra theo các cơ chế khác nhau. Hiện nay người ta cho rằng chất khí (bao gồm cả hơi ẩm và các loại hơi gây mùi) dịch chuyển qua màng chất dẻo đồng nhất không lỗ theo cơ chế khuếch tán. Sự thẩm thấu bằng khuếch tán bao gồm các giai đoạn sau: hấp phụ và hoà tan khí hoặc hơi vào lớp bề mặt vật liệu; khuếch tán các nguyên tử hoặc phân tử khí qua chất dẻo và thoát khỏi bề mặt vật liệu ở phía đối diện. Thoạt đầu, sự thẩm thấu bằng khuếch tán là quá trình không ổn định. Sau đó với gradient áp suất không đổi dần dần sẽ thiết lập dòng ổn định. Độ thẩm thấu của chất dẻo phụ thuộc trước hết vào tính chất vật lý và hoá học của cả chất dẻo lẫn của chất khí thẩm thấu qua.

Có một sự phụ thuộc nhất định giữa cấu trúc chất dẻo và độ thẩm thấu khí của nó. Độ thẩm thấu cũng phụ thuộc vào trạng thái vật lý và trạng thái pha của polyme, mức độ định hướng của đại phân tử hoặc các đoạn của nó. Ngoài ra, độ thẩm thấu bằng khuếch tán còn phụ thuộc một phần lớn vào nhiệt độ, áp suất và nồng độ của chất khuếch tán. Cần lưu ý rằng cơ chế thẩm thấu của hệ nhiều cấu tử (nhiều pha) như trong chất dẻo có thể rất khác với bản thân polyme riêng biệt. Việc đặt lên chất dẻo một trường lực có thể thay đổi đáng kể các đặc trưng thẩm thấu. Do đó, khi dự đoán độ thẩm thấu của chất dẻo cần lưu ý đến cấu trúc và trạng thái của chất dẻo, ảnh hưởng của các điều kiện bên ngoài và thành phần phối liệu. Trong các yếu tố trên, thành phần phối liệu là đặc biệt quan trọng đối với người làm công nghệ gia công khi phải giải quyết vấn đề chế tạo sản phẩm hoặc bán thành phẩm với các đặc trưng thẩm thấu cho trước.

Khi tính hệ số khuếch tán thường sử dụng phương trình Fick cho dòng khuếch tán tuyến tính:

$$Q = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (4.43)$$

trong đó: Q – Dòng khuếch tán

D – Hệ số khuếch tán, có giá trị bằng lượng vật chất đi qua 1 đơn vị bề mặt trong 1 đơn vị thời gian dưới tác dụng của gradient nồng độ bằng 1 đơn vị.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

$\frac{\partial C}{\partial x}$ – Gradient nồng độ.

Phương trình Fick giả định rằng giữa dòng khuếch tán và gradient nồng độ tồn tại mối quan hệ tuyến tính thông thường. Tuy nhiên, giả định này chỉ đúng trong trường hợp nồng độ vô cùng loãng. Trên thực tế, đại lượng D không phải hằng số đối với hệ chất dẻo – chất khuếch tán thấp phân tử mà có thể là hàm số của nồng độ và gradient nồng độ. Mặc dù vậy, hệ số D vẫn được sử dụng trong nhiều trường hợp.

Bằng cách giải phương trình Fick có thể biểu thị lượng vật chất Q đi qua màng chất dẻo có độ dày x và diện tích S trong thời gian t theo gradient nồng độ như sau:

$$Q = D \cdot \frac{\Delta C}{x} \cdot S \cdot t. \tag{4.44}$$

Lưu ý rằng trong hệ thống chất dẻo – chất khí tan trong chất dẻo có thể áp dụng định luật Henry $C = \delta \cdot p$ (δ – hệ số hoà tan, p – áp suất riêng phần của chất khí) ta có:

$$Q = D \cdot \delta \cdot \frac{\Delta p}{x} \cdot S.t. \tag{4.45}$$

Đặt $D\delta = P$ sau khi biến đổi ta có:

$$P = \frac{Q.x}{\Delta p.S.t}. \tag{4.46}$$

Đại lượng P gọi là hệ số thẩm thấu khuếch tán đo bằng $m^2/(Pa.s)$; hệ số khuếch tán D đo bằng m^2/s, hệ số hoà tan δ đo bằng Pa^{-1}.

Giá trị hệ số hoà tan chất khí trong chất dẻo được xác định một phần bởi bản chất hoá học của chất dẻo, nhưng phần lớn là bởi bản chất hoá học của chất khí. Hệ số hoà tan của He, N_2 và O_2 trong polyetylen vô định hình ở 20°C lần lượt là 0,12; 0,41và 0,77 MPa^{-1}. Độ hoà tan của chất khí trong polyme tăng dần theo sự tăng nhiệt độ tới hạn của các chất khí đó. Chất khí tan chủ yếu trong phần vô định hình của polyme, do đó hệ số hoà tan tăng tỷ lệ thuận với phần vô định hình của polyme.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trong polyme compound, chất khí có thể bị hấp thụ một phần bởi các hạt chất độn. Sự hấp thụ này là do chất khí hấp phụ lên phần bề mặt không bị nhựa thấm ướt của chất độn hoặc bám vào đó dưới dạng bọt khí. Trong những trường hợp đó thì quá trình không phải là hoà tan nữa mà là hấp phụ. Ngoài ra chất khí cũng bị polyme hấp phụ hoá học một phần. Ví dụ, hydrat xenlulo hấp thụ hơi nước hoặc polyamid hấp thụ hơi NH_3.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số hoà tan có dạng:

$$\delta = \delta_o \exp\left(-\frac{H}{RT}\right), \tag{4.47}$$

trong đó: δ_o – Hằng số

H – Nhiệt hoà tan biểu kiến của chất khí trong polyme.

Như trên đã thấy, độ thẩm thấu khí của chất dẻo được xác định trước hết bởi độ hoà tan của chất khí trong đó và tốc độ của quá trình khuếch tán. Đương nhiên là tốc độ khuếch tán chịu ảnh hưởng rất lớn của kích thước các phần tử khuếch tán. Ví dụ, các phân tử hydrocacbon thấp phân tử có kích thước càng lớn thì hệ số khuếch tán của chúng vào polyolephin càng nhỏ. Trong trường hợp chung, hệ số khuếch tán D giảm khi thể tích mol của các phân tử khuếch tán tăng.

$$D_{c=0} = A.exp\,(-BV), \tag{4.48}$$

trong đó: $D_{c=0}$ – Hệ số khuếch tán ban đầu khi nồng độ chất khuếch tán trong polyme bằng 0

V – Thể tích mol của chất khuếch tán

A, B – Hằng số.

4.5.2. Ảnh hưởng của cấu tạo polyme đến độ thẩm thấu khí

Các yếu tố có ảnh hưởng đến độ hoà tan và khuếch tán của chất khí trong chất dẻo là khối lượng, thể tích (kích thước), hình dạng và bản chất hoá học của phân tử chất khuếch tán. Ví dụ, đã có nhiều nghiên cứu về sự phụ thuộc của hệ số khuếch tán chất khí trong polyme họ vinyl vào kích thước phân tử khí. Kết quả cho thấy không có mối quan hệ định lượng thống nhất giữa hệ số khuếch tán D và kích thước phân tử khí. Đối với He, H_2, O_2,

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

N_2, CO đã xác định được mối quan hệ tuyến tính giữa độ thẩm thấu vào PVC và đường kính phân tử khí trong hệ toạ độ logarit. Nhưng với PET lại tìm được sự phụ thuộc bậc hai giữa hệ số khuếch tán và đường kính phân tử chất khí. Còn đối với PS, PVC, độ thẩm thấu khí trơ lại giảm xuống khi đường kính nguyên tử của chúng tăng lên.

Quá trình thẩm thấu khí trơ qua PE và polyamid có thể biểu thị bằng phương trình sau:

$$\lg D = -(Ad - B), \qquad (4.49)$$

trong đó: d – Đường kính nguyên tử khí

A, B – Hằng số.

Ảnh hưởng của đường kính nguyên tử khí trơ đến hệ số hoà tan thể hiện rất khác nhau tuỳ thuộc vào bản chất hoá học của polyme. Ví dụ, khi đường kính d tăng lên thì hệ số hoà tan trong PE tăng lên, nhưng nó lại giảm xuống trong polyamid.

Đối với PE, trong khoảng nhiệt độ từ -10^0C đến 0^0C, còn đối với polyamid – từ 115 – 117^0C, độ hoà tan chất khí thực tế không phụ thuộc đường kính nguyên tử của chúng.

Sự phân nhánh của các phân tử chất khuếch tán làm giảm hệ số khuếch tán của chúng trong chất dẻo.

Các phân tử của hợp chất hữu cơ có liên kết đôi khuếch tán vào polyme nhanh hơn các phân tử có số nguyên tử cacbon tương tự nhưng không có liên kết đôi.

Tốc độ khuếch tán phụ thuộc rất lớn vào độ phân cực của phân tử chất khuếch tán. Độ thẩm thấu của các polyme phân cực tính theo hơi nước rất khó phân tích do có sự tương tác rất lớn giữa các phân tử cũng như sự tạo ra các liên kết hydro và các tập hợp phân tử nước.

Chế tạo màng polyme có độ thẩm thấu cho trước là một trong những vấn đề phức tạp nhất trong công nghệ gia công polyme. Giá trị của hệ số hoà tan chất khí trong polyme chủ yếu do bản chất hoá học của chất khí quyết định. Ngược lại, hệ số thẩm thấu lại được quyết định chủ yếu bởi bản chất hoá học của polyme. Hiện nay có thể nêu ra một số quy luật chung như sau:

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

– Độ thẩm thấu khí lớn nhất đặc trưng cho các polyme có tương tác giữa các phân tử yếu.

– Các polyme mạch cứng với nhiều nhóm phân cực trong phân tử có hệ số thẩm thấu nhỏ nhất.

– Sự khuếch tán của các phân tử chất khí vào polyme sẽ càng mạnh nếu sự khác biệt về năng lượng kết dính nội của polyme và của chất khí đó càng thấp.

Khi xét sự thẩm thấu khí hoặc sự trương của chất dẻo trong chất lỏng thấp phân tử, cả hai có cùng một quá trình chủ yếu: sự trộn lẫn của các cấu tử thấp phân tử và cao phân tử. Lẽ đương nhiên mỗi một quá trình được xét trên đều có đặc trưng riêng, nhưng các hiện tượng khuếch tán xảy ra với những quy luật giống nhau. Việc phân tích sự thâm nhập bằng cách khuếch tán của chất thấp phân tử vào polyme cho thấy, trong trường hợp tương tác phân tán nếu năng lượng kết dính nội riêng của các cấu tử càng ít khác biệt thì chúng trộn lẫn nhau càng tốt. Điều này cũng hoàn toàn đúng cho trường hợp hoà tan chất khí trong chất dẻo khi chất khí đó đi qua chất dẻo theo cơ chế khuếch tán.

Khác với sự trương của polyme trong chất lỏng thấp phân tử, sự thẩm thấu khí còn kèm theo quá trình ngược lại – chất khí tách khỏi polyme ở phía đối diện với mặt tiếp xúc của polyme với chất khí. Khi đó những lực thúc đẩy chất dẻo hấp thụ chất khí lại cản trở chất khí tách khỏi chất dẻo. Vì vậy, đưa vào phân tử polyme mạch cacbon các nhóm chức như $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ hoặc các nguyên tử halogen sẽ làm giảm độ thẩm thấu khí.

Cần chú ý rằng độ thẩm thấu khí phụ thuộc vào động học của quá trình trộn lẫn nhiều hơn là vào cân bằng của quá trình đó. Do đó, hai polyme có độ hoà tan chất khí bằng nhau vẫn có thể có độ thẩm thấu rất khác nhau.Ví dụ, với độ hoà tan chất khí rất gần nhau nhưng polydimetylsiloxan có độ thẩm thấu khí cao hơn polyisopren một bậc.

Trong một giới hạn nhất định, độ thẩm thấu khí của chất dẻo tăng theo kích thước nhóm thế trong mạch đại phân tử. Ví dụ, độ thẩm thấu hơi nước của các este của axit polymetacrylic tăng dần theo dãy: polymetylmetacrylat, polyetylmetacrylat, polybutylmetacrylat. Sự tăng độ thẩm thấu khí và khuếch tán khí tương tự cũng quan sát thấy khi tăng kích thước các gốc axit trong các este của xenlulo: axetat, propionat, butyrat và stearat xenlulo. Tuy nhiên, nếu việc đưa các nhóm thế vào phân tử lại kèm theo sự tăng độ đối xứng, tăng liên kết giữa các phân tử hoặc tạo thành các cấu trúc sắp xếp chặt

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

chẽ hơn thì độ thẩm thấu sẽ giảm đi. Sự tồn tại của các liên kết kép lặp đi lặp lại trong mạch đại phân tử sẽ làm tăng độ thẩm thấu khí do độ mềm dẻo của mạch tăng lên.

Như vậy, khả năng thay đổi độ thẩm thấu của polyme theo hướng cần thiết bằng cách thay đổi thành phần của nó đang được sử dụng trong thực tế: đó là biến tính chất dẻo trong quá trình gia công. Phương pháp này đặc biệt thuận tiện khi chế tạo màng mỏng, tấm hoặc ống.

Việc xử lý hoá học chất dẻo (halogen hoá, este hoá, xà phòng hoá, khâu mạch hoá học) làm thay đổi bản chất nhóm thế trong mạch và cho phép đạt được giá trị thẩm thấu cần thiết. Ví dụ, để làm thay đổi độ thẩm thấu khí và bền ẩm của màng polyme người ta xử lý chúng bằng các dung dịch PVC, copolyme vinylclorua với vinylaxetat, polyisopren hydroclo hoá v.v... Bằng cách biến tính như vậy trên bề mặt màng polyme sẽ tạo thành một lớp rất mỏng rất ít ảnh hưởng đến tính chất cơ học nhưng thay đổi đáng kể độ thẩm thấu của màng. Để làm giảm độ thẩm thấu của màng mỏng người ta thường dùng cách ghép vào vật liệu nền một polyme có độ thẩm thấu nhỏ hơn hẳn.

Nói chung, tất cả các yếu tố có tác dụng đến độ mềm dẻo của mạch đại phân tử, đặc biệt là đến cường độ tương tác giữa các phân tử, đều có ảnh hưởng lớn đến độ thẩm thấu khí của chất dẻo. Và vì cường độ tương tác giữa các phân tử có ảnh hưởng lớn đến nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g nên cũng có mối liên quan giữa sự khuếch tán và thẩm thấu khí với giá trị T_g.

Hệ số khuếch tán liên quan với nhiệt độ T_g bằng hệ thức:

$$\lg D = A - BT_g / T, \tag{4.50}$$

trong đó: A, B là hằng số.

Để ý rằng $P = D.\ \delta$ (δ – hệ số hoà tan chất khí trong polyme) ta có:

$$\lg P = A_1 - B_1 T_g / T. \tag{4.51}$$

Tuy nhiên, phương trình cho P không hoàn toàn đúng vì hệ số thẩm thấu theo cơ chế khuếch tán P là một đặc trưng động học, còn δ lại tương ứng với trạng thái cân bằng của một hệ thống mà trong đó về nguyên tắc có thể hoà tan một lượng khí lớn hơn nhiều so với lượng khí nhả ra khi đi qua

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

màng polyme. Do đó, giá trị δ không đủ chính xác để đặc trưng cho quá trình chuyển khối.

Xét từ quan điểm gia công chất dẻo, điều quan trọng là xác định ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến độ thẩm thấu khí. Đã xác định được rằng ở những giá trị khối lượng phân tử tương đối thấp có tồn tại sự phụ thuộc $P = f(M)$ tương tự sự phụ thuộc của nhiệt độ hoá thuỷ tinh $T_g = y(M)$. Tuy nhiên, ở vùng giá trị khối lượng phân tử cao, độ thẩm thấu khí thực tế không phụ thuộc khối lượng phân tử. Đối với các polyme khâu mạch khối lượng phân tử không có ý nghĩa vì các phân tử đã liên kết thành một mạng không gian thống nhất. Sự hình thành các liên kết ngang giữa các đại phân tử, với các điều kiện khác không thay đổi, sẽ làm giảm độ thẩm thấu của polyme. Thay đổi mức độ khâu mạch sẽ gây ra sự thay đổi hàm lượng các nhóm nguyên tử phân cực, mức độ kết tinh và các đặc trưng hoá lý khác của vật liệu. Vì vậy, các yếu tố làm thay đổi mức độ khâu mạch của polyme có thể có ảnh hưởng phức tạp đến độ thẩm thấu của nó. Ví dụ, khi tăng liều chiếu xạ polyetylen trong không khí thì hệ số khuếch tán của nó giảm xuống nhưng độ thẩm thấu và hoà tan chất khí lại tăng lên.

Khi nghiên cứu sự khuếch tán và hoà tan các chất khí H_2, He, Ne, Ar, Kr, O_2, CH_4 trong polyme với mức độ khâu mạch cao người ta đã phát hiện ra rằng hệ số thẩm thấu P giảm khi số nút (mật độ) của mạng không gian tăng lên. Sự giảm P này càng mạnh nếu đường kính phân tử của chất khí khuếch tán càng lớn. Nếu quá trình khâu mạch có kèm theo sự thay đổi mức độ tinh thể thì sự thay đổi này bắt buộc phải được tính đến khi dự đoán độ thẩm thấu của vật liệu. Khi polyme chuyển từ trạng thái vô định hình sang trạng thái tinh thể, tất cả các tính chất sử dụng cơ bản, trong đó có độ thẩm thấu, đều thay đổi nhảy vọt. Độ thẩm thấu của polyme tinh thể gắn liền với nhiệt độ nóng chảy T_{nc} hoặc nhiệt độ hoá thuỷ tinh T_g của phần vô định hình. Ví dụ, độ thẩm thấu nitơ ($lg\ P$) phụ thuộc tuyến tính vào $1/T_{nc}$.

Ảnh hưởng của mức độ tinh thể được khảo sát chi tiết đối với polyetylen. Sự phụ thuộc của độ thẩm thấu vào khối lượng riêng của polyetylen có dạng:

$$P = K(1 - d)^n, \qquad (4.52)$$

trong đó: K, n – Hằng số đặc trưng cho từng chất khí

d – Khối lượng riêng của polyetylen .

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Chất khí khuếch tán qua phần vô định hình dễ dàng hơn nhiều so với khi qua phần tinh thể của polyme. Do đó, khi đưa vào polyme một lượng paraphin không lớn lắm (paraphin rất dễ kết tinh), độ thẩm thấu khí giảm rất mạnh. Độ thẩm thấu hơi ẩm của polyme tinh thể cũng tăng lên khi phần vô định hình của nó tăng:

$$P_{cryst.} = P_{am.}\, æ^2, \qquad (4.53)$$

trong đó: $P_{cryst.}$, P_{am} – Độ thẩm thấu của phần tinh thể và phần vô định hình

$æ^2$ – Phần thể tích vô định hình của polyme.

Sự định hướng các đại phân tử và các đoạn của chúng cũng ảnh hưởng đáng kể đến độ thẩm thấu của polyme vô định hình hoặc kết tinh một phần. Sự hấp phụ trong các polyme thuỷ tinh định hướng phụ thuộc rất nhiều vào tác động của định hướng đến khối lượng riêng của polyme. Sự định hướng polyme mạch cứng thường làm giảm khối lượng riêng của nó. Khi đó thường quan sát thấy khả năng hấp phụ của vật liệu tăng lên. Nói chung, do ảnh hưởng của định hướng đến cấu trúc polyme thuỷ tinh rất phức tạp nên rất khó dự đoán ảnh hưởng của định hướng đến độ thẩm thấu. Ví dụ, khi định hướng polystyren và polyvinylbutyral độ thẩm thấu của chúng hầu như không thay đổi.

Như đã nêu, sự thay đổi khả năng hấp phụ của polyme tinh thể và polyme vô định hình mạch cứng được quyết định chủ yếu bởi sự thay đổi mật độ kết bó của các phần tử cấu trúc. Ví dụ, khi kéo dãn các mẫu polycacbonat, hệ số khuếch tán của chúng tăng lên, còn khi nén thì hệ số khuếch tán lại giảm. Độ hoà tan của N_2, Ar, O_2, CH_4 trong màng PET định hướng kết tinh một phần hầu như không thay đổi khi định hướng các màng này. Trong khi đó màng polyetylen khi được định hướng lại giảm hệ số khuếch tán và hấp phụ đối với các dung môi hữu cơ.

4.5.3. Ảnh hưởng của các cấu tử khác (không phải polyme) đến độ thẩm thấu khí

Chất dẻo là một hệ thống nhiều cấu tử trong đó ngoài thành phần polyme còn có các cấu tử thấp phân tử. Do đó cần phải xét độ thẩm thấu trong vật liệu polyme nhiều cấu tử. Trong các hệ đồng thể nhiều cấu tử, sự khuếch tán chất khí xảy ra theo cơ chế tương tự cơ chế khuếch tán trong polyme riêng rẽ.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Sự thẩm thấu chất khí trong hệ dị thể nhiều cấu tử được thực hiện qua pha polyme liên tục (nền). Các tính chất của pha polyme này khác với polyme riêng biệt vì nó được hấp phụ trên bề mặt chất độn hoặc cấu tử khác và ở trong một trạng thái đặc biệt. Ngoài ra các hạt của những cấu tử tạo thành pha không liên tục có thể được tập hợp lại (ví dụ, tạo ra các cấu trúc chuỗi định hướng hoặc không định hướng trong không gian). Trong một số trường hợp, ảnh hưởng của những cấu trúc như vậy có thể rất lớn và xác định cơ chế thẩm thấu chủ yếu. Ví dụ, sự liên kết của các bọt khí trong chất dẻo xốp có thể tạo thành các mao quản mà qua đó chất khí có thể chạy qua màng. Có thể thấy hiện tượng tương tự khi trộn các giọt phụ gia lỏng. Như đã biết có những phương pháp hình thành một cách định hướng trước các cấu trúc hạt chất độn rắn. Về nguyên tắc, các phương pháp tạo nên cấu trúc hạt chất độn có định hướng trong polyme đều ảnh hưởng có hiệu quả đến độ thẩm thấu khí của vật liệu compozit có độn.

Quá trình dịch chuyển chất khí qua polyme có chứa chất lỏng hoà tan không chỉ phụ thuộc vào tính chất của polyme và chất lỏng mà còn cả vào hình thức phân bố chất lỏng trong polyme. Ví dụ, độ thẩm thấu khí của màng hydrat xenlulo rất nhỏ, nhưng trong sử dụng màng xenlophan hay bị ướt, do đó độ thẩm thấu của nó tăng mạnh. Cần nói thêm là độ thẩm thấu của màng xenlophan đối với hơi dung môi hữu cơ nhỏ hơn gần hai bậc so với độ thẩm thấu hơi nước. Độ thẩm thấu khí của các polyme ưa nước như gelatin, polyamid, polyvinylalcol v.v... tăng mạnh khi polyme thấm ẩm. Khi đưa chất hoá dẻo vào polyme, thông thường độ thẩm thấu khí tăng lên. Ví dụ, khi hàm lượng dimetylphtalat trong PVC tăng thì độ thẩm thấu khí sẽ tăng đáng kể. Hoá dẻo axetatxenlulo bằng dietyl– và dibutyl phtalat cũng cho kết quả tương tự. Ảnh hưởng của chất hoá dẻo đến độ thẩm thấu khí của polyme được xác định bởi đặc tính tương tác của các chất đó trong hệ thống.

Sự dịch chuyển chất khí trong môi trường hỗn hợp một số polyme là một quá trình phức tạp. Độ thẩm thấu của hỗn hợp polyetylen tỷ trọng cao và tỷ trọng thấp với He, N_2, O_2, CO_2, H_2O thường lại nhỏ hơn độ thẩm thấu của từng polyme riêng biệt. Xu hướng này cũng quan sát thấy đối với độ thẩm thấu hơi ẩm. Ví dụ, khi trộn PVC với butadien và acrylonitryl độ thẩm thấu hơi ẩm của nó giảm xuống.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Đối với vật liệu nhiều lớp mà độ thẩm thấu của các lớp khác nhau, độ thẩm thấu tổng cộng (tích phân) có thể tính được không phụ thuộc vào hướng của dòng khí. Trong các tính toán này phải giả định một điều là hệ số thẩm thấu của các lớp riêng biệt không phụ thuộc vào áp suất dòng khí đi qua vật liệu. Độ cản khí (đại lượng nghịch đảo với độ thẩm thấu khí) $1/P$ của màng nhiều lớp thường là bằng tổng độ cản của từng màng riêng biệt:

$$\frac{1}{P^*} = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{P_i^*}, \qquad (4.54)$$

trong đó: P^* – Độ thẩm thấu riêng, bằng P/l

l – Độ dày của màng nhiều lớp

n – Số lớp trong màng.

4.6. CÁC TÍNH CHẤT VỆ SINH – AN TOÀN THỰC PHẨM

Chất dẻo có khả năng thải ra môi trường xung quanh các hoá chất hình thành trong quá trình gia công hoặc bảo quản và sử dụng. Việc đánh giá tính chất vệ sinh của chất dẻo bao gồm nghiên cứu ảnh hưởng của chúng đến môi trường xung quanh và con người với mục đích xác định các điều kiện sử dụng có thể loại trừ hoặc giảm bớt đến mức thấp nhất các hậu quả xấu.

Vì vậy, tất cả các chất dẻo mới hoặc đã sử dụng nhưng chưa qua thử nghiệm vệ sinh cần được đánh giá về mặt này. Sự đánh giá này dựa trên kết quả khảo sát hoá – vệ sinh và độc học của các mẫu đại diện và các sản phẩm trong các điều kiện tương tự như khi sử dụng thực tế.

Việc đánh giá các chỉ tiêu vệ sinh bao gồm các giai đoạn: đánh giá mùi, khảo sát hoá – vệ sinh và độc học. Trong các trường hợp đặc biệt, có thể cần xác định các tính chất lý – vệ sinh và tính cách của vật liệu trong môi trường vi sinh.

Đánh giá mùi tiến hành bằng cách ngửi nhằm phát hiện vật liệu có thải các chất có mùi ra môi trường xung quanh không. Đánh giá hoá – vệ sinh nhằm xác định chất dẻo có thải các chất thấp phân tử không và nếu có thì với số lượng bao nhiêu. Các khảo sát độc học có nhiệm vụ xác định độc tính của các chất thải ra đối với súc vật.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Trước hết, người ta nghiên cứu độc tính của các cấu tử riêng rẽ trong tổ hợp vật liệu polyme. Nhận xét về độc tính được thực hiện trên cơ sở đánh giá tính chất của từng cấu tử trong phối liệu, có bổ sung kết quả phân tích hoá – vệ sinh. Nếu đã biết cấu tử nào đó có độc tính thì cần xác định hàm lượng cho phép của nó trong phối liệu, đồng thời đánh giá sự thải cấu tử đó vào không khí, nước, thực phẩm hoặc các môi trường mô hình. Sau đó khảo sát độc tính của tổ hợp polyme tổng thể có tính đến lĩnh vực sử dụng của nó. Các điều kiện thí nghiệm khi đó phải gần các điều kiện sử dụng thực tế đến mức tối đa.

Để ví dụ, hãy xét các nguyên tắc xác định tính chất vệ sinh của vài loại chất dẻo. Trong số các vật liệu polyme được sản xuất nhiều và sử dụng phổ biến nhất trước hết phải kể đến polyolephin. Ưu điểm của các vật liệu này là chúng hầu như hoàn toàn vô hại. Polyolephin không có hoạt tính sinh học.

Ngoài thành phần polyme, trong các polyolephin thương phẩm có thể còn có các chất xúc tác, chất ổn định, chất chống oxy hoá, chất màu v.v... Các chất này cần được kiểm tra độc tính. Trong quá trình bảo quản, gia công, sử dụng, trong polyme có thể tách ra và tích luỹ dần một lượng sản phẩm phân huỷ. Đặc biệt cần chú ý sự tích luỹ fomandehyt là một chất nguy hiểm về mặt vệ sinh thực phẩm. Khi tiếp xúc với mỡ và thực phẩm chứa mỡ, polyetylen có thể bị trương lên và do đó nó dễ phản ứng với oxy không khí hơn. Như vậy các thành phần oxy hoá thấp phân tử sẽ làm mỡ chứa trong các đồ đựng polyetylen có mùi khó chịu.

Hiện nay, các khảo sát về vệ sinh thực phẩm được tiến hành đầy đủ nhất đối với polyetylen dùng cho thực phẩm và nước uống. Trên cơ sở đó người ta đưa ra một danh mục các mác nhựa PE dùng cho mục đích này. Bên cạnh đó, khi chế tạo đồ chơi trẻ em cũng chỉ nên sử dụng các mác nhựa dùng cho thực phẩm lỏng vì trẻ em có thể đút đồ chơi vào mồm.

Trong y học, vật liệu polyme cũng được sử dụng rộng rãi. Polyolephin dùng để hoàn thiện nội thất các buồng bệnh, đồ gỗ, làm vật liệu bao gói các loại thuốc, làm các chi tiết máy y học, làm màng ngăn chống nhiễm khuẩn trong các phòng mổ v.v... Một số mác polyetylen đã được phép sử dụng làm vài cơ quan giả trong cơ thể.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Polypropylen có thể được sử dụng trong xây dựng, làm giày và quần áo. Yêu cầu chủ yếu ở đây là sử dụng các phụ gia không độc trong tổ hợp chất dẻo.

Màng polyme đồng trùng hợp giữa etylen và propylen hoặc etylen và vinylaxetat (hàm lượng vinylaxetat không quá 20%) về nguyên tắc có thể sử dụng để chứa thực phẩm, nước uống, làm đồ chơi, quần áo hoặc dùng trong y học. Mặc dù vậy trong trường hợp cụ thể vẫn cần đánh giá về mặt vệ sinh.

Trong những năm gần đây, polyetylen khâu mạch được sử dụng ngày càng rộng rãi. Việc dùng polyetylen khâu mạch trong chứa đựng thực phẩm cần tuân theo các quy tắc:

1. Nguyên liệu đầu để khâu mạch phải là các mác polyetylen được phép dùng cho thực phẩm

2. Việc khâu mạch được tiến hành bằng cách chiếu xạ chùm điện tử gia tốc hoặc xử lý bằng các loại peroxyt (benzoil, lauril, dicumil v.v...). Do đó trong sản phẩm cuối cùng hàm lượng tổng cộng các chất trên không được vượt quá 0,2%

3. Bên cạnh các hoá chất nêu trên (đã được cho phép tiếp xúc với thực phẩm), có thể bổ sung không quá 1% các chất sau: dầu silicon, paraphin lỏng, polyetylenglycol (≤ 0,2%).

4. Mức độ khâu mạch của PE không quá 60%

5. Các phản ứng phát hiện peroxyt trên bề mặt sản phẩm phải cho kết quả âm tính.

6. Sản phẩm cuối cùng không truyền cho thực phẩm bất kỳ mùi vị lạ nào.

Một nhóm polyme khác cũng quan trọng xét từ quan điểm vệ sinh là PVC và các vật liệu đi từ nhựa này. Bản thân PVC và các polyme đồng trùng hợp phổ biến nhất của nó đều không độc. Tuy nhiên, các tổ hợp trên cơ sở PVC có thể chứa những phụ gia độc (ví dụ chất ổn định, chất hoá dẻo phân tử lượng thấp) và một phần monome còn lại. An toàn nhất về mặt vệ sinh là PVC huyền phù. Nhựa này có thể được làm sạch tới hàm lượng PVC 99,9% và thực tế không còn các sản phẩm trung gian. PVC nhũ tương khó được làm sạch hơn. Do vinyl clorua rất độc, định mức vệ sinh cho phép lượng monome còn lại trong nhựa là dưới 10mg/kg, còn trong sản phẩm – dưới 1mg/kg. Đồng thời lượng vinylclorua tối đa được phép thải ra môi trường thực phẩm là 0,01mg/kg.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

Màng chế tạo từ PVC huyền phù không dẻo hoá có thể sử dụng tiếp xúc với thực phẩm nếu nó chứa không quá 0,5% chất ổn định. Sự lựa chọn các chất ổn định này chỉ hạn chế trong mức độ thải cho phép ra môi trường mô hình (mẫu). Nếu mức độ thải khỏi polyme của một chất ổn định không được đề cập thì hàm lượng cho phép của nó trong tổ hợp polyme có thể tới 2%. Loại vật liệu này (gọi là màng vininplen) có thể được dùng tiếp xúc với nước, rượu và các loại thực phẩm có độ béo khác nhau.

Một số polyme đồng trùng hợp của vinylclorua và vinylidenclorua cũng được phép tiếp xúc với thực phẩm. Chúng có thể chứa tới 3% chất hoá dẻo dùng cho polyme tiếp xúc thực phẩm (ví dụ dioctyl phtalat) và tới 2% dầu đậu nành epoxy hoá với tác dụng chất ổn định và hút clo thoát ra khi gia công.

Các loại màng PVC có chất hoá dẻo chứa thiếc không được phép tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm.

Các loại màng PVC dẻo hoá được dùng rất hạn chế trong công nghiệp thực phẩm. Màng PVC loại này có thể chứa tới 40% dioctylphtalat, 2% dầu epoxy hoá và các chất ổn định khác. Chúng có thể dùng tiếp xúc với các thực phẩm rắn không mỡ hoặc thực phẩm lỏng có độ béo thấp trong thời gian ngắn. Chúng cũng có thể dùng để bảo quản lạnh một vài dung dịch dược phẩm. Nhưng trong mọi trường hợp sự thải các chất hoá dẻo và chất ổn định ra môi trường không được vượt quá liều cho phép.

Các chất bịt bọc dạng bột nhão (past) trên cơ sở PVC được dùng để bịt kín chai lọ dưới dạng màng mỏng quét trên mặt trong của nắp hoặc gioăng đệm nắp. Vật liệu loại này được chế tạo từ hỗn hợp PVC huyền phù và nhũ tương, có thêm tới 40% dioctylphtalat và một số chất độn.

Khía cạnh vệ sinh quá trình gia công cũng có ý nghĩa quan trọng. Trong các quá trình này, cũng như trong khi sử dụng các tổ hợp polyme, cần đặc biệt chú ý kiểm tra sự thoát monome ra. Các monome, ví dụ styren có thể thoát ra từ polystyren, đặc biệt màng polystyren bọt rất nguy hiểm vì hàm lượng styren dư trong đó rất cao. Liều cho phép của styren thải ra môi trường là 0,01 mg trong 1 lít dung dịch mẫu.

Thời gian gần đây polycacbonat trở nên ngày càng có ý nghĩa do sản xuất được mở rộng và giá thành hạ. Tuy nhiên, nó chỉ được sử dụng tiếp xúc trực tiếp với con người khi có độ sạch rất cao. Tiêu chuẩn đầu tiên đánh giá

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

độ sạch của polycacbonat là màu của bán thành phẩm (hạt nhựa hoặc màng). Nếu sản phẩm đi từ polycacbonat có màu nâu thì nó chỉ được dùng trong kỹ thuật. Màng polycacbonat nếu tuân theo đúng các tiêu chuẩn vệ sinh thì được phép sử dụng làm bao bì tiệt trùng cho thực phẩm, dược phẩm, cũng như làm đồ chơi và dùng trong xây dựng.

Trong điều kiện nhiệt độ sử dụng lên tới 150 – 200^{0}C các chất dẻo chứa flo (floplast) có các chỉ tiêu vệ sinh tốt. Ở nhiệt độ đó, chúng không thải ra môi trường xung quanh cả monome lẫn các sản phẩm phân huỷ do nhiệt oxy hoá. Vì vậy, nếu floplast không chứa các phụ gia độc hại và nếu trong quá trình tổng hợp chúng người ta dùng các dung môi không độc thì chúng có thể được sử dụng tiếp xúc với thực phẩm, nước uống v.v... Quy định về sử dụng floplast mác này hay mác khác phụ thuộc vào nồng độ ion flo (trong nước chiết từ floplast nồng độ này không được vượt quá 0,5 mg/lit) và vào hàm lượng dung môi còn lại trong màng. Ví dụ màng floplast–4 được phép sử dụng làm một số bộ phận giả trong cơ thể. Nó cũng được dùng làm lớp màng phủ lên đồ nấu bếp bằng kim loại để chống cháy cho thức ăn. Nói chung, khi sử dụng floplast tiếp xúc với cơ thể người cần đặc biệt chú ý đến ảnh hưởng của các dung môi hữu cơ và các phụ gia thấp phân tử sử dụng trong quá trình tổng hợp polyme.

Cần lưu ý rằng các số liệu trong phần này chỉ có giá trị tham khảo và không thể thay thế các tiêu chuẩn quốc gia và quốc tế về vệ sinh an toàn thực phẩm. Vì vậy, khi lựa chọn polyme cho mục đích tiếp xúc với thực phẩm cần đặc biệt chú ý đến yêu cầu của các tiêu chuẩn hiện hành trong lĩnh vực này.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, М., Химия, 1974.
2. В.В. Киреев, Высокомолекулярные соединения, М., Высшая школа, 1992.
3. В. Е. Гуль, М. С. Акутин, Основы переработки пластмасс, М., Химия, 1985.
4. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров М., Химия, 1974.
5. А.С.Фрейдин, Прочность и долговечность клеевых соединений, М., Химия, 1981.
6. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полмеров. М., Высшая Школа, 1979.
7. Hans – Georg Elias, Macromolecules, V.1, Structures and properties, 2nd ed. Plenum Press, New York – London, 1984.
8. Hans – Georg Elias, Macromolecules, V.2, Synthesis, Materials and Technology, 2nd ed., Plenum Press, New York – London, 1984.
9. D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1990.

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

HOÁ LÝ POLYME

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI
Số 1 – Đại Cồ Việt – Hà Nội
ĐT: 04. 8684569; Fax: 04. 8684570

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc: **LÊ CỘNG HOÀ**

Tổng biên tập: **TỐNG ĐÌNH QUỲ**

Biên tập: NGUYỄN THANH THUỶ
VŨ THU THUỶ

Chế bản và trình bày bìa: TRẦN THỊ PHƯƠNG

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

In 1000 cuốn khổ 16 × 24cm tại Trung tâm in tranh tuyên truyền cổ động
Giấy phép xuất bản số: 615-2006/CXB/03-74/BKHN, cấp ngày 10/8/2006
In xong và nộp lưu chiểu tháng 10/2006.
127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012

SÁCH CHÀO MỪNG 50 NĂM
TRƯỜNG ĐHBK HÀ NỘI

Giá: 41.000đ

127.0.0.1 downloaded 60893.pdf at Fri Mar 23 10:53:45 ICT 2012