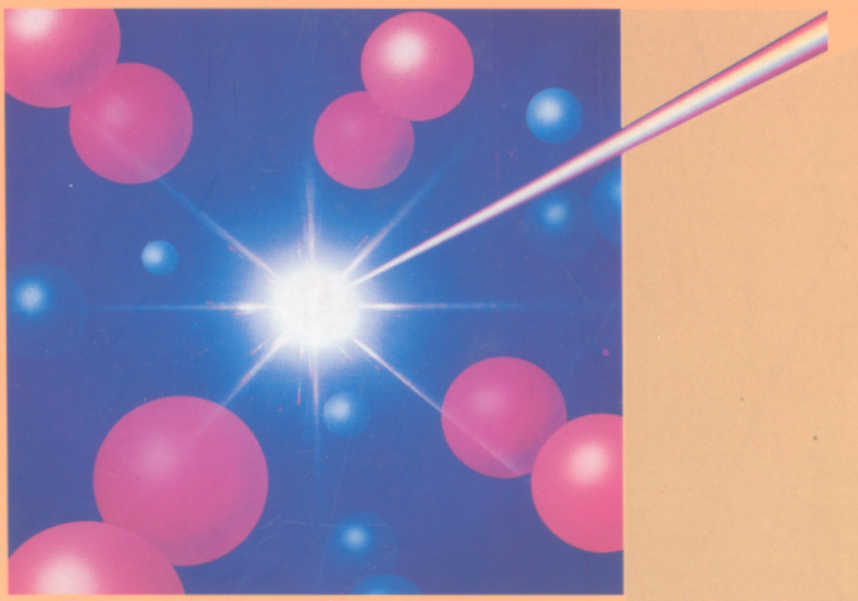


BÙI CHƯƠNG

HOÁ LÝ POLYME



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

BÙI CHƯỜNG

HOÁ LÝ POLYME

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

Mã số: 615-2006/CXB/03-74/BKHN

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 thủy 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 tương 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

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 thấm thấu khí	253
4.5.1. Cơ chế sự thấm thấu khí của polyme	254
4.5.2. Ảnh hưởng của cấu tạo polyme đến độ thấm thấu khí	256
4.5.3. Ảnh hưởng của các cấu tử khác (không phải polyme) đến độ thấm thấu khí	261
4.6. Các tính chất vệ sinh – an toàn thực phẩm	263
Tài liệu tham khảo	268

LỜI NÓI ĐẦU

Hoa 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 *Hoa 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 *Hoa 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 hóa 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

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 Vinh Diệu và Nguyễn Hữu Niều 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.

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 *Hóa 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

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, polyester,... 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.

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.Coizlov, 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

