

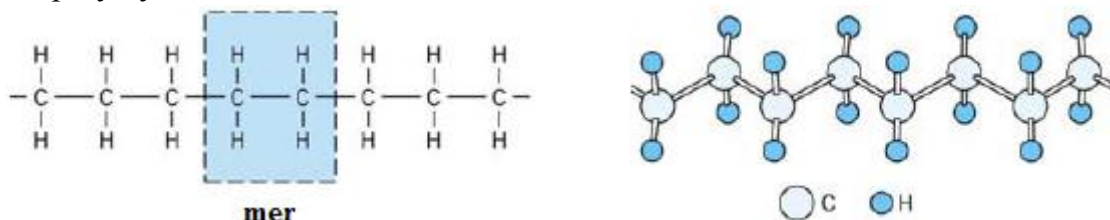
CHƯƠNG 6: CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU POLYME

6.1. Khái niệm

6.1.1. Giới thiệu

Polyme là những chất có trọng lượng phân tử lớn và chứa những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử lặp đi lặp lại. Tác chất ban đầu để tạo nên polyme gọi là monome. Nhóm nguyên tử lặp lại trong Polyme gọi là mắt xích cơ sở hoặc mer.

Ví dụ polyetylen:



Số lượng mắt xích cơ sở có trong một phân tử gọi là độ trùng hợp n .

$$n = \frac{M_p}{M_u}$$

M_p : khối lượng phân tử của Polyme

M_u : khối lượng phân tử của một mer

Thông thường $n = 5000 - 10000$; Nếu n nhỏ với $M_p = 500 \div 6000$ thì polyme được gọi là oligome.

Một đặc tính quan trọng của polyme là độ bền rất cao của liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử cacbon trong mỗi mạch phân tử. Tuy nhiên độ bền liên kết giữa các mạch polyme lại rất yếu, chủ yếu là liên kết vật lý (liên kết Van der Waals).

6.1.2. Khối lượng phân tử Polyme

Thường dùng khối lượng phân tử (KLPT) trung bình (\bar{M}) vì trong quá trình trùng hợp sẽ thu được hỗn hợp gồm nhiều cấu tử có KLPT khác nhau

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i x_i M_i N_i}{\sum_i x_i N_i} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_i x_i M_i^2 N_i}{\sum_i x_i M_i N_i} \quad P = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} > 1$$

Trong đó

\bar{M}_n : KLPT trung bình số;

M_i : KLPT của mạch polyme i ;

x : số loại mạch;

\bar{M}_w : KLPT trung bình trọng lượng

N_i : số mạch có KLPT M_i

P : độ phân tán khối lượng phân tử

6.2. Cấu hình (configuration) và cấu trạng (conformation)

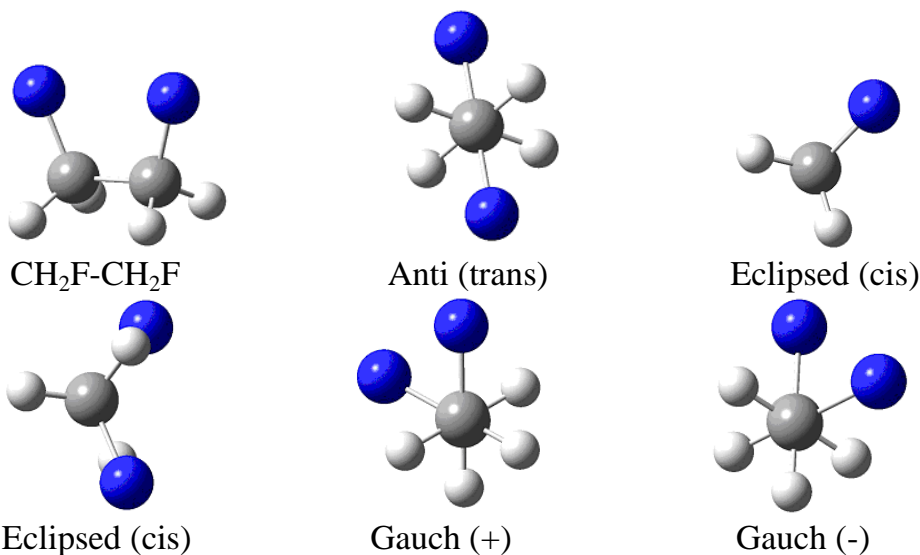
Cấu hình và cấu trạng là hai thuật ngữ thường được sử dụng để diễn tả cấu trúc hình học của polyme.

Cấu hình là trật tự sắp xếp của các nguyên tử trong mạch polyme, được quyết định bởi các liên kết hóa học (ví dụ liên kết đôi). Cấu hình của một polyme không thể thay đổi trừ khi các liên kết hóa học bị bẻ gãy hoặc biến đổi.

Ví dụ: cấu hình cis, trans hay các cấu hình isotactic, syndiotactic và atactic.

Cấu trạng là trật tự sắp xếp của các nguyên tử, tạo thành khi quay phân tử quanh một liên kết đơn. Phân tử càng có nhiều cấu trạng thì càng mềm dẻo, linh động cao.

Ví dụ: cấu trạng anti (trans), eclipsed (cis), gauche (+) và gauche(-) của $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$



6.3. Phân loại polyme

6.3.1. Theo cấu tạo mạch

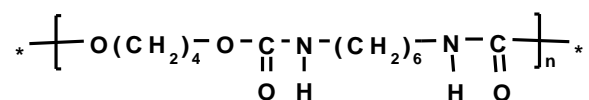
a. Polyme mạch Carbon: trong mạch chính chỉ chứa cacbon

Ví dụ: Cấu trúc một số vinyl polyme

Polyme	Nhóm thế				Tên viết tắt
	1	2	3	4	
Polyetylen	H	H	H	H	PE
Polyvinyl clorua	H	H	H	Cl	PVC
Polyvinyl alcol	H	H	H	OH	PVA
Polystyren	H	H	H	C ₆ H ₅	PS
Poly propylen	H	H	H	CH ₃	PP
Polyvinyl axetat	H	H	H	OCO-CH ₃	PVAc
Polyacrylonitrin	H	H	H	CN	PAN
Polymetyl metacrylat	H	H	H	OCO - CH ₃	PMMA
Poly isobutylen	H	H	CH ₃	CH ₃	PIB
Polytetrafloroetylen	F	F	F	F	PTFE (Teflon)

b. Polyme dị mạch: có chứa các nguyên tử khác (O, N, S, Si ...) trong mạch chính.

Ví dụ: Polyeste (polyuretan)



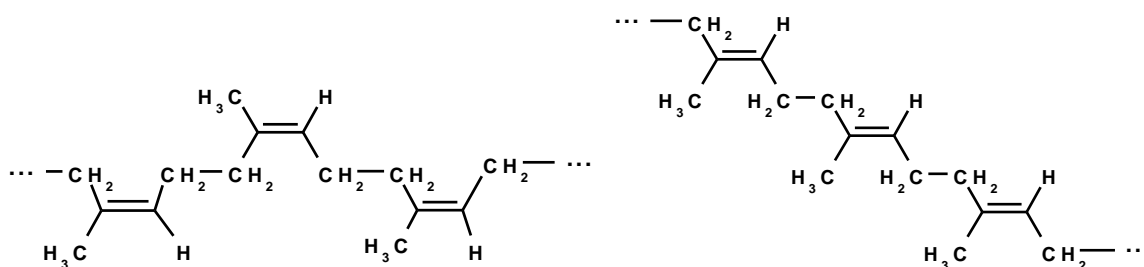
6.3.2. Theo cấu trúc lập thể

a. Polyme điều hòa và không điều hòa lập thể

- Điều hòa lập thể: các mắt xích sắp xếp trong không gian theo trật tự nhất định
- Không điều hòa lập thể: các mắt xích sắp xếp không trật tự

b. Các đồng phân cis- trans:

Ví dụ: Cao su Isopren



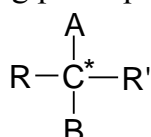
Đồng phân cis-cis

Đồng phân trans- trans

- Nếu các gốc cùng cis, cùng trans kết hợp: điều hòa lập thể
- Nếu các gốc cis, trans kết hợp ngẫu nhiên: không điều hòa lập thể

c. Các đồng phân quang học:

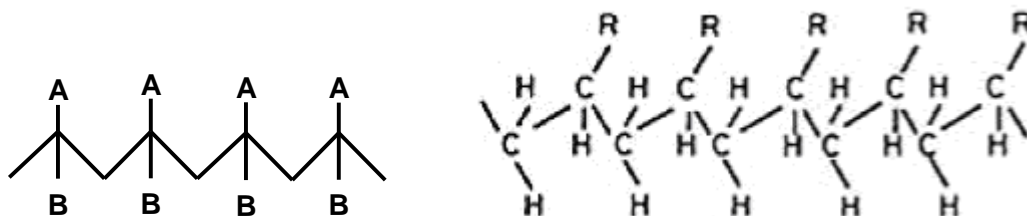
Đồng phân quang học R, S là do sự có mặt của cacbon bất đối trong mạch Polyme



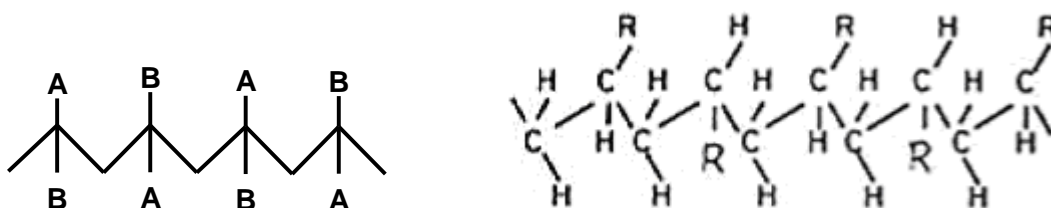
R, R': hai phía của mạch nối với cacbon bất đối

A, B: hai nhóm thế

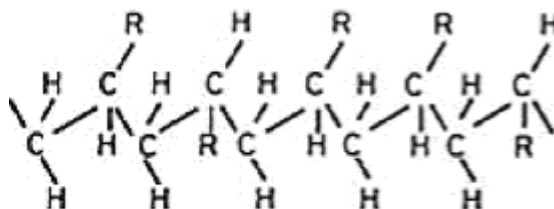
Nếu có sự lặp lại chu kỳ trên mạch chính các nhóm A-C*-B cách nhau sẽ thu được **polyme isotactic**: điều hòa lập thể.



Nếu các nguyên tử C bất đối trên mạch chính có kiểu hình không gian đối nhau sẽ tạo **polyme syndiotactic**: điều hòa lập thể.



Nếu các nhóm sắp xếp không theo quy luật, thu được **polyme atactic**: không điều hòa lập thể



Ví dụ: Polypropylen có 3 loại isotactic, syndiotactic và atactic

6.3.3. Theo cơ chế polyme hóa

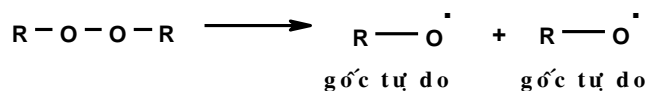
a. Trùng hợp (addition reaction)

Các polyme trùng hợp được tạo thành bằng cách cộng liên tiếp các monome để tạo thành mạch polyme mà không tách loại bất cứ phần nào của monome.

Ví dụ phản ứng trùng hợp polyetylen:

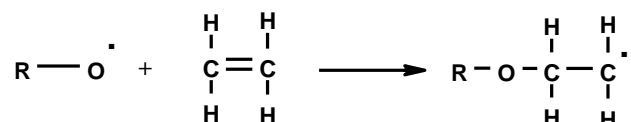


Phản ứng xảy ra giữa monome (có ít nhất một nối đôi) và xúc tác là các gốc tự do peroxyt (có chứa điện tử tự do để có thể tạo liên kết cộng hóa trị với điện tử của phân tử khác):

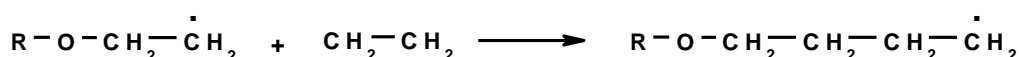


Phản ứng bao gồm ba giai đoạn:

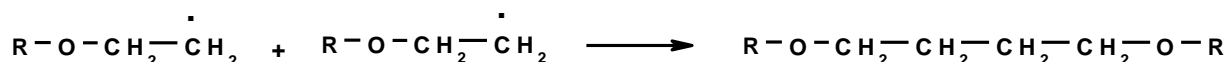
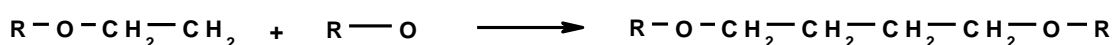
- Giai đoạn khơi mào:



- Giai đoạn phát triển mạch:



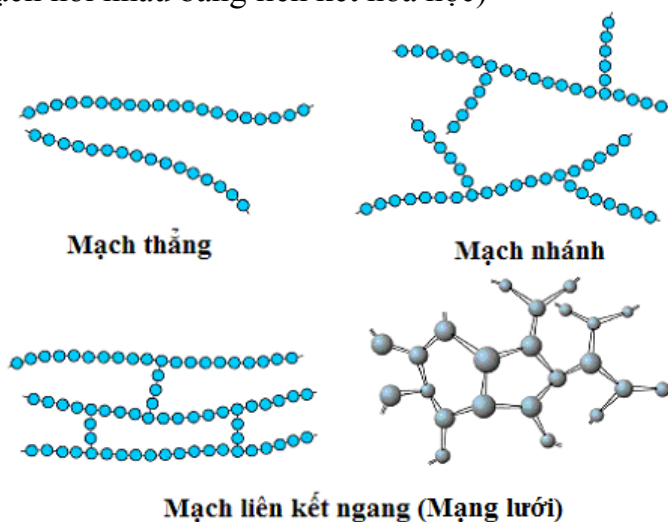
- Giai đoạn kết thúc mạch:



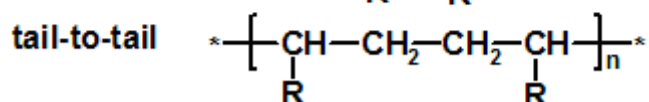
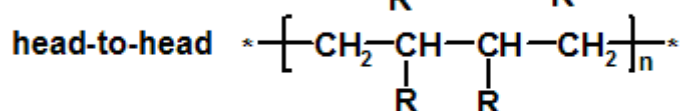
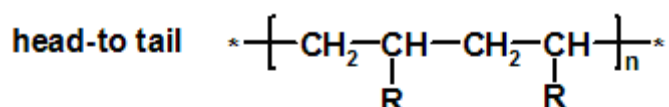
▪ Nếu Polyme trùng hợp từ một loại monome thì được gọi là polyme đồng nhất (homopolymer).

Ví dụ: PE, PTFE

Các monome có thể sắp xếp để tạo cấu trúc mạch thẳng, mạch nhánh và cấu trúc mạng lưới, không gian (các mạch nối nhau bằng liên kết hóa học)

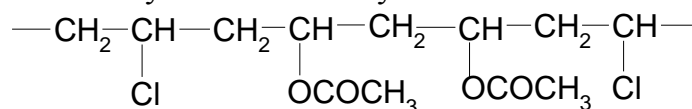


Ngoài ra tùy theo vị trí kết hợp giữa các monome mà polyme còn có thể chia thành các loại đầu nối đuôi (head-to-tail), đầu nối đầu (head-to-head), đuôi nối đuôi (tail-to-tail):



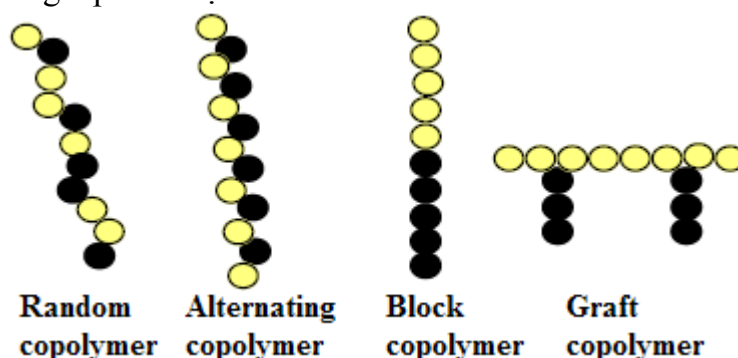
- Nếu Polyme trùng hợp từ hai hoặc nhiều monome khác nhau thì được gọi là polyme đồng trùng hợp (copolymer):

Ví dụ: Copolymer của Vinyl Clorua và Vinyl axetat



Tùy vào cách sắp xếp của các monome mà copolymer có thể có các dạng sau:

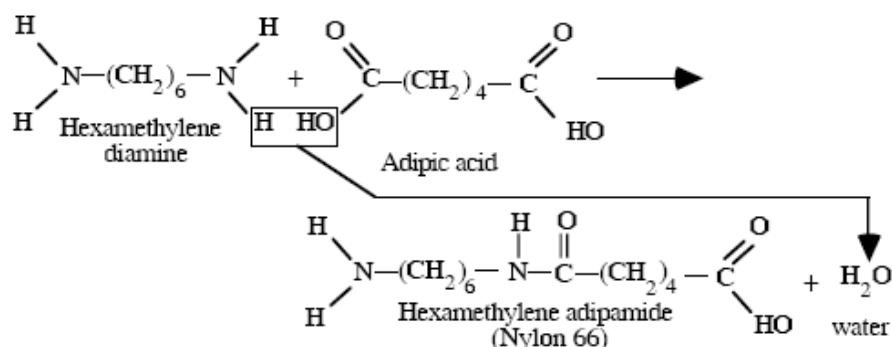
- Copolymer phân bố ngẫu nhiên (random copolymer): các monome khác nhau được phân bố ngẫu nhiên trong mạch polyme
- Copolymer xen kẽ (alternating copolymer): các monome sắp xếp theo một trật tự xen kẽ xác định
- Copolymer khối (block copolymer): mỗi loại monome xếp thành từng khối riêng
- Copolymer ghép (graft copolymer): mạch chính là của một monome, còn các mạch monome khác thì ghép vào mạch chính



b. Trùng ngưng (condensation reaction)

So với phản ứng trùng hợp thì phản ứng trùng ngưng tạo ra các polyme có khối lượng phân tử nhỏ hơn và đòi hỏi nhiệt độ cao hơn. Phản ứng xảy ra giữa các monome có hai nhóm chức và có tách loại các phân tử nhỏ như H_2O , HCl , ...

Ví dụ: Trùng ngưng giữa hexametylen và axit adipic để tạo thành Nylon 66



Sau giai đoạn này, mạch polyme sẽ phát triển bằng cách tạo liên kết với các phân tử khác của hexametylen hoặc axit adipic hoặc với một dime khác.

6.3.4. Theo nguồn gốc

- Tự nhiên: cao su thiên nhiên, xenlulo
- Nhân tạo: xenlulo acetat, xenlulo nitrat
- Tổng hợp: PE, PP...

6.3.5. Theo tính chất

- Nhựa nhiệt dẻo (Thermoplastics): cấu trúc mạch thẳng hoặc nhánh, có thể chuyển từ trạng thái rắn sang dẻo khi tăng nhiệt độ. Quá trình này là thuận nghịch và có thể lặp lại

nhiều lần, do đó nhựa này có thể tái sinh dễ dàng. Lực liên kết giữa các mạch phân tử là liên kết thứ cấp yếu (liên kết Van der Waals, liên kết hydrô). Ví dụ: nhựa PE, PP, ABS, PVC ...

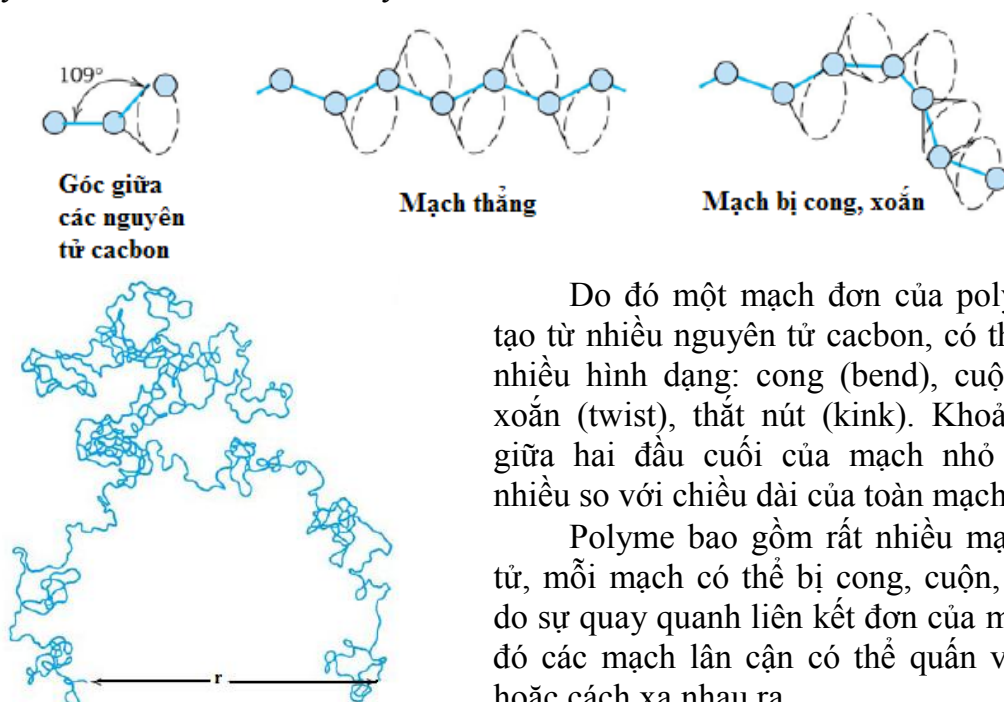
- Cao su (Elastomers, Rubbers): cấu trúc có liên kết ngang giữa các mạch, tạo mạng lưới không gian ba chiều. Cao su có thể biến dạng đàn hồi cao, nhưng không thể tái sinh được.
- Nhựa nhiệt rắn (Thermosets): mật độ nối ngang dày đặc hơn cao su, khả năng chịu nhiệt cao hơn nhựa nhiệt dẻo, không tái sinh được. Ví dụ: epoxy, polyeste, ure ...

6.3.6. Theo công dụng

- Sợi
- Chất tạo màng
- Màng (Membrane, film), tấm (sheet)
- Ống, thanh hình (profile)

6.4. Hình dạng của mạch polyme

Mạch phân tử rất dài của polyme thường không thẳng do các nguyên tử cacbon trên mạch chính tạo với nhau một góc 109° và có thể quay tự do nếu giữa chúng là liên kết đơn. Mỗi nguyên tử cacbon có thể di chuyển trên một hình nón như hình vẽ.



Do đó một mạch đơn của polyme cấu tạo từ nhiều nguyên tử cacbon, có thể có rất nhiều hình dạng: cong (bend), cuộn (coil), xoắn (twist), thắt nút (kink). Khoảng cách giữa hai đầu cuối của mạch nhỏ hơn rất nhiều so với chiều dài của toàn mạch.

Polyme bao gồm rất nhiều mạch phân tử, mỗi mạch có thể bị cong, cuộn, thắt nút do sự quay quanh liên kết đơn của mạch. Do đó các mạch lân cận có thể quấn vào nhau hoặc cách xa nhau ra.

Tính chất cơ và nhiệt của polyme phụ thuộc rất nhiều vào khả năng quay của một đoạn mạch phân tử theo ứng suất áp đặt hoặc theo dao động nhiệt. Khả năng quay của một đoạn mạch lại phụ thuộc vào cấu trúc và tính chất hóa học của mắt xích cơ sở.

Ví dụ tại một đoạn mạch có liên kết đôi hoặc có nhóm thế lớn, cồng kềnh (nhóm phenyl C_6H_5-) thì sẽ rất khó quay.

6.5. Cấu trúc vật lý của polyme

Phân tử polyme có thể tồn tại ở hai trạng thái vật lý riêng biệt: kết tinh (crystalline) và vô định hình (amorphous). Polyme không thể kết tinh 100% (nếu không thì nó không thể nóng chảy do cấu trúc có trật tự cao như vậy), nên hầu hết polyme được xem là các vật liệu bán kết tinh với mức độ kết tinh tối đa từ 80 - 90%.

Trong polyme vô định hình, các phân tử sắp xếp không có trật tự.

Ví dụ: Polystyren, polyvinyl clorua và các atactic polyme.

Sự có mặt của các nhóm phân cực như nhóm cacbonyl CO trong polyme dạng vinyl ($-CHR-CHR-$) sẽ hạn chế quá trình kết tinh hóa.

Ví dụ: Polyvinyl axetat, polyacrylat và polymetacrylat. Polyacrylonitril là một ngoại lệ vì dù có mặt nhóm cacbonyl nhưng nó vẫn kết tinh.

Mức độ kết tinh là một thuộc tính vốn có của mỗi polyme nhưng nó có thể bị ảnh hưởng hoặc kiểm soát bởi quá trình polyme hóa hoặc đúc khuôn.

Trong polyme tinh thể có tồn tại các vùng có sắp xếp các phân tử một cách có trật tự cao. Chiều dài của polyme có đóng góp vào khả năng kết tinh của nó do các mạch xếp gần nhau và có sự chồng lấp hay xếp thành hàng của các nguyên tử.

Polyme có mạch chính gồm các nguyên tử cacbon và oxy như trong axetal sẽ dễ dàng kết tinh. Các vật liệu như Nylon, polyamid kết tinh do các mạch song song với nhau và có liên kết hydro mạnh giữa nhóm cacbonyl $-CO$ và nhóm amin $-NH$. Polyetylen và polytetrafluoroetylen kết tinh nhờ các mạch xếp rất đều đặn và dễ xếp thành hàng. Các syndiotactic và isotactic polyme dễ kết tinh do các mạch xếp thành hàng.

Tóm lại, mức độ kết tinh sẽ phụ thuộc tốc độ làm nguội và cấu hình của mạch. Nếu làm nguội từ nhiệt độ nóng chảy T_m thì polyme sẽ có độ nhớt cao, do đó thời gian làm nguội càng lâu thì các mạch phân bố ngẫu nhiên hoặc đan rối vào nhau càng dễ sắp xếp trật tự, nên càng có khả năng kết tinh.

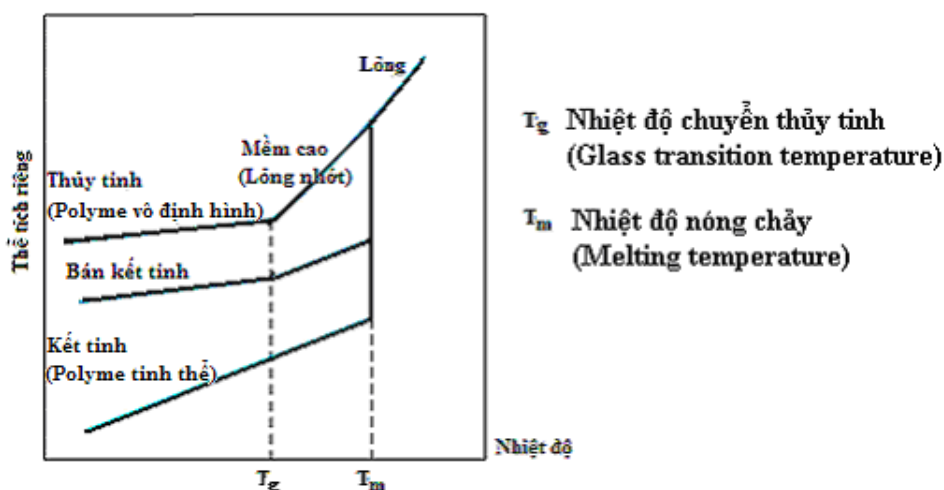
Các nhóm chức hay cấu hình của mạch ảnh hưởng đến độ kết tinh

Dễ kết tinh	Khó kết tinh
<ul style="list-style-type: none"> - Các nhóm chức nhỏ, đơn giản - Mạch thẳng - mạch isotactic hoặc syndiotactic 	<ul style="list-style-type: none"> - Các nhóm chức lớn, phức tạp - Mạch nhánh nhiều, có liên kết ngang, tạo mạng lưới - mạch atactic hoặc phân bố ngẫu nhiên

6.6. Nhiệt độ nóng chảy T_m và nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g

Các đoạn phân tử trong polyme vô định hình hoặc các vùng vô định hình của polyme bán kết tinh, sắp xếp không theo trật tự mà phân bố một cách ngẫu nhiên và đan rối vào nhau. Polyme vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy T_m xác định, do tính phân bố lộn xộn của nó. Ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g , các đoạn mạch không chuyển động và polyme thường bị giòn. Khi nhiệt độ tăng lên gần đến T_g , các đoạn mạch phân tử bắt đầu di chuyển. Khi nhiệt độ lớn hơn T_g , nếu không có mặt tinh thể nào, polyme sẽ đủ linh động và thể hiện tính lỏng nhớt (viscous liquid) cao. Độ nhớt sẽ giảm khi tăng nhiệt độ và giảm khối lượng phân tử polyme.

Ngoài ra, nếu các đoạn rối không thể xếp thành hàng dưới tác dụng của lực cơ học, thì vật liệu còn thể hiện tính đàn hồi nên còn được gọi là vật liệu nhớt đàn hồi (visco-elastic). Trong polyme bán kết tinh, sự di chuyển của phân tử bị ngăn cản bởi các vùng tinh thể, cho đến khi nhiệt độ lớn hơn T_m sẽ tạo thành dạng vật liệu nhớt đàn hồi.

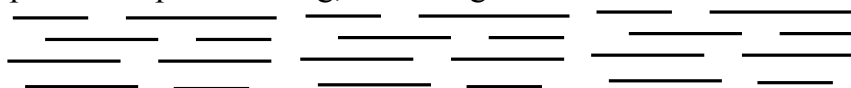


6.7. Cấu trúc ngoại vi phân tử của polyme

Cấu trúc ngoại vi phân tử (supermolecular structure) của polyme tạo nên do sự sắp xếp khác nhau của các mạch phân tử. Polyme có rất nhiều dạng cấu trúc ngoại vi phân tử trong trạng thái kết tinh và có thể trở thành trật tự hoặc “tự tổ chức” ngay cả trong trạng thái vô định hình.

Yếu tố cơ bản đầu tiên để tạo nên cấu trúc ngoại vi phân tử là các mạch phân tử ở dạng hình cầu nhỏ (globule) hoặc dạng mạch thẳng. Khi các dạng cầu này tiếp xúc với nhau, nó có thể tạo các cấu trúc cầu đa phân tử chứa nhiều hơn một mạch phân tử (có thể đến cả nghìn phân tử), hoặc tạo thành dạng bó (bundles), nếu các dạng cầu không cuộn lại được. Dạng bó còn có thể tạo thành khi các mạch thẳng, cứng tiếp xúc với nhau. Các quá trình này xảy ra khi polyme chế tạo từ dạng dung dịch hoặc từ dạng nóng chảy hoặc tạo thành trong quá trình polyme hóa.

Một bó thì rất dài so với một mạch phân tử. Điều này có nghĩa là một bó có thể bao gồm một số mạch phân tử xếp thành hàng, như trong hình sau:



Dưới những điều kiện xác định, nếu các mạch phân tử trong bó đủ mềm dẻo, bó có thể bị cong lại. Khả năng các mạch tự sắp xếp thành dạng bó phụ thuộc vào độ mềm dẻo của chúng và lực tương tác giữa các phân tử. Các mạch mềm dẻo tự sắp xếp dễ dàng thành dạng bó vì chúng có thể thay đổi cấu trạng của chúng và di chuyển các bộ phận. Sự sắp xếp của các mạch cứng được thúc đẩy bởi lực tương tác giữa các phân tử của các nhóm phân cực, sự có mặt của các nhóm này là nguyên nhân chính gây ra tính cứng của mạch. Các bó tạo thành ở trạng thái vô định hình của polyme và được đặc trưng bởi trật tự gần trong việc sắp xếp các mạch. Trật tự mạch trong bó có thể nhiều hoặc ít hoàn toàn.

Các bó mạch phân tử polyme là dạng cấu trúc ngoại vi phân tử đơn giản nhất quan sát được đối với polyme tinh thể cũng như với polyme vô định hình.

Ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g , các bó rất bền, đặc biệt đối với các polyme mạch cứng và có lực tương tác mạnh giữa các phân tử. Chúng tập hợp lại thành những tổ chức lớn hơn, gọi là cấu trúc vô định hình dạng sợi (amorphous fibrils) hoặc dạng nhánh cây (dendrites), nhưng vẫn duy trì tính chất riêng của chúng.

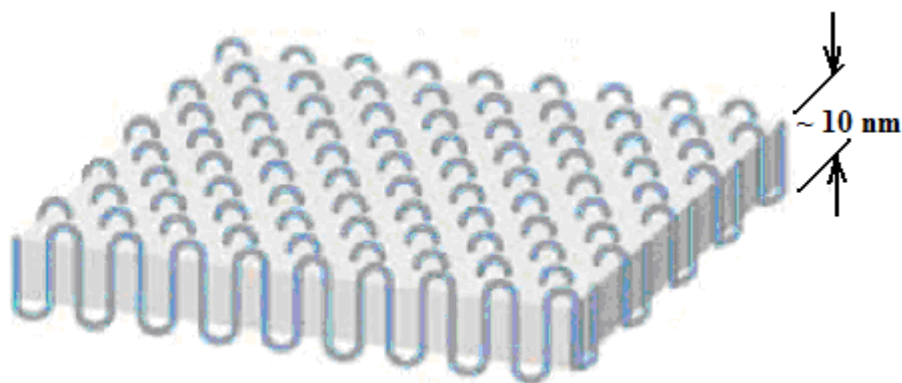
Ở nhiệt độ cao hơn T_g , khi độ linh động của các mạch phân tử và các bó đủ lớn, các bó sẽ kết hợp với nhau tạo thành cấu trúc dải (banded structure). Đây là đặc thù của polyme ở trạng thái mềm cao trừ khi mạch phân tử cuộn lại thành dạng cầu.

Nếu bó tạo thành từ các mạch không điều hòa hoặc đôi khi với một số mạch điều hòa, lực nội phân tử có thể làm cho nó bị cong lại. Trường hợp này không gây ra sự chuyển pha nào. Đây là trật tự trong trạng thái vô định hình.

Nếu bó tạo thành từ các mạch có cấu trúc điều hòa, trật tự sẽ bắt đầu trong trạng thái vô định hình, phát triển xa hơn và cuối cùng là kết tinh. Đây là quá trình có nhiều pha.

Có hai cơ chế tạo thành các đơn tinh thể polyme.

Cơ chế thứ nhất gọi là cơ chế tạo dạng tấm (lamellar): các mạch điều hòa, mềm dẻo tự sắp xếp bên trong các bó, dưới những điều kiện nhiệt động tương ứng để tạo thành mạng không gian. Các bó kết tinh có bề mặt tiếp xúc pha giữa chúng. Các bó này sẽ là các phần tử của một pha kết tinh mới. Sự xuất hiện của năng lượng bề mặt dư ở bề mặt tiếp xúc pha là nguyên nhân làm cho các bó gấp lại thành các dải ruybăng (ribbons), có ít diện tích bề mặt hơn. Xu hướng giảm sức căng bề mặt dẫn đến việc gấp và đổi hướng các dải ruybăng đến 180° tạo thành các cấu trúc phẳng, dạng tấm (lamellar) như trong hình:



Các tấm tạo thành do các phía phẳng của các dây ruybăng tiếp xúc với nhau, sau đó các mạch phân tử sẽ tự xếp thành hàng vuông góc với mặt phẳng tấm. Các tấm sẽ lần lượt chồng lên nhau tạo thành các tinh thể có các mặt đều đặn.

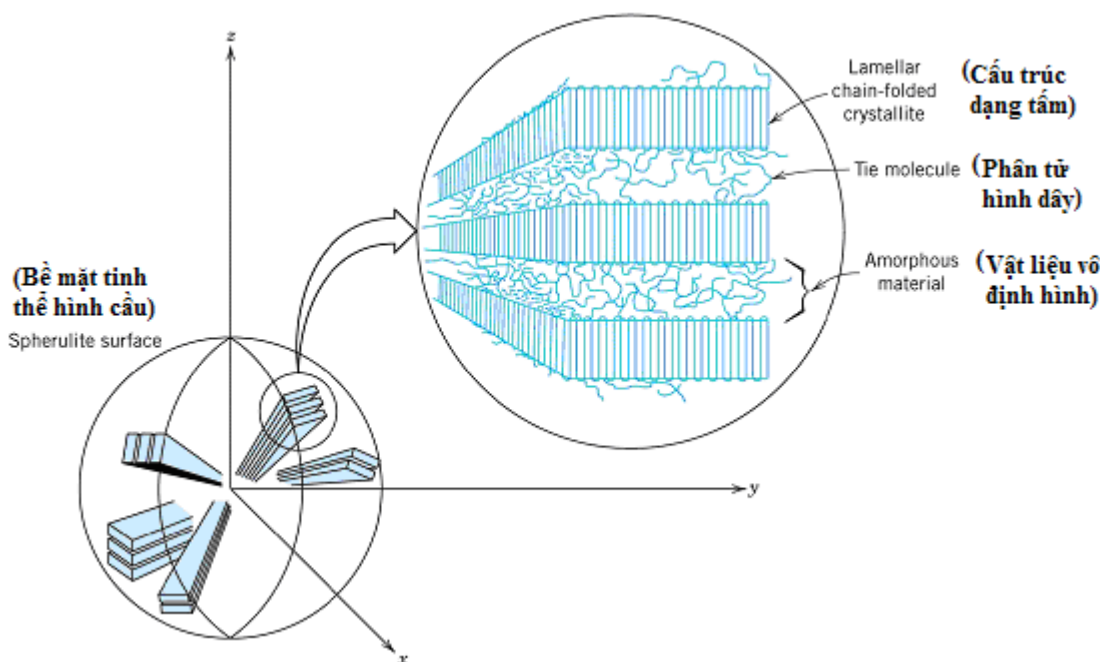
Cơ chế thứ hai được gọi là cơ chế tạo dạng sợi (fibrillar), là quá trình kết tinh bên trong các bó và sắp xếp các bó kết tinh dọc thành sợi mà không tạo các gập.

Sự tạo thành các đơn tinh thể đòi hỏi điều kiện và thời gian xác định. Ví dụ chúng tạo thành khi bay hơi dung môi chậm từ dung dịch. Thông thường, quá trình kết tinh dừng lại ở một trong các giai đoạn trung gian (bó, dây ruybăng, tấm hoặc sợi). Trong những trường hợp như vậy sự sắp xếp các dạng trung gian này, kèm theo sự giảm năng lượng bề mặt, tạo thành dạng tinh thể hình cầu (spherulite).

Đặc biệt, những điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành tinh thể hình cầu xảy ra khi polyme nóng chảy hoặc dung dịch polyme được làm nguội nhanh.

Các tinh thể hình cầu là các cấu trúc thô thường gặp nhất trong polyme. Các tinh thể này có thể thay đổi kích thước từ vài chục micromet đến vài milimet hoặc lớn hơn nữa. Đôi khi các đơn tinh thể hoặc các tinh thể hình cầu cùng đồng thời tồn tại.

Trong một polyme thực, không phải toàn bộ các phân tử sắp xếp ở dạng bó, một số có thể ở dạng hình cầu. Trong quá trình kết tinh của dạng bó, một phần của polyme ở trạng thái cầu vẫn giữ cấu trúc vô định hình, và về nguyên tắc, có thể tách rời khỏi các bó kết tinh.



Theo Kargin, mọi cấu trúc ngoại vi phân tử của polyme có thể kết hợp thành bốn dạng sau đây:

- (1) Dạng cấu trúc cầu (globular structure): thường gặp trong polyme vô định hình tạo thành trong quá trình trùng ngưng
- (2) Dạng cấu trúc dải (banded structure): đặc trưng của mọi polyme ở trạng thái mềm cao (cao su)
- (3) Dạng cấu trúc sợi (fibrillar structure): đặc trưng của các hợp chất polyme hóa vô định hình có trật tự cao
- (4) Dạng cấu trúc lớn của polyme tinh thể: tinh thể hình cầu (spherulite) hoặc tinh thể (crystal).