



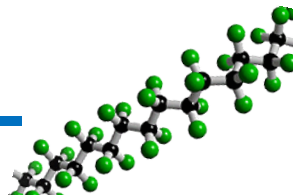
Properties of Materials

Nguyen Chi Thanh

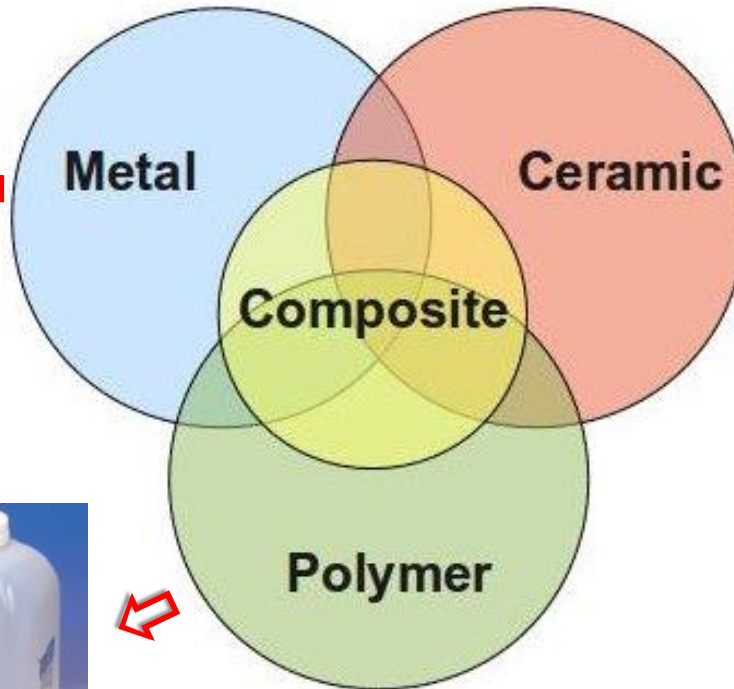
Nong Lam University, Ho Chi Minh City

Phone: 0336192598

Email: thanh.nguyenchi@hcmuaf.edu.vn

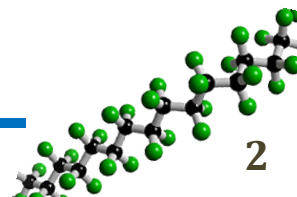


1.1. Tổng quan

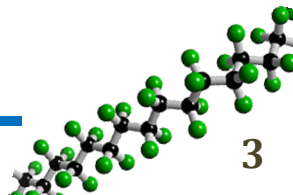
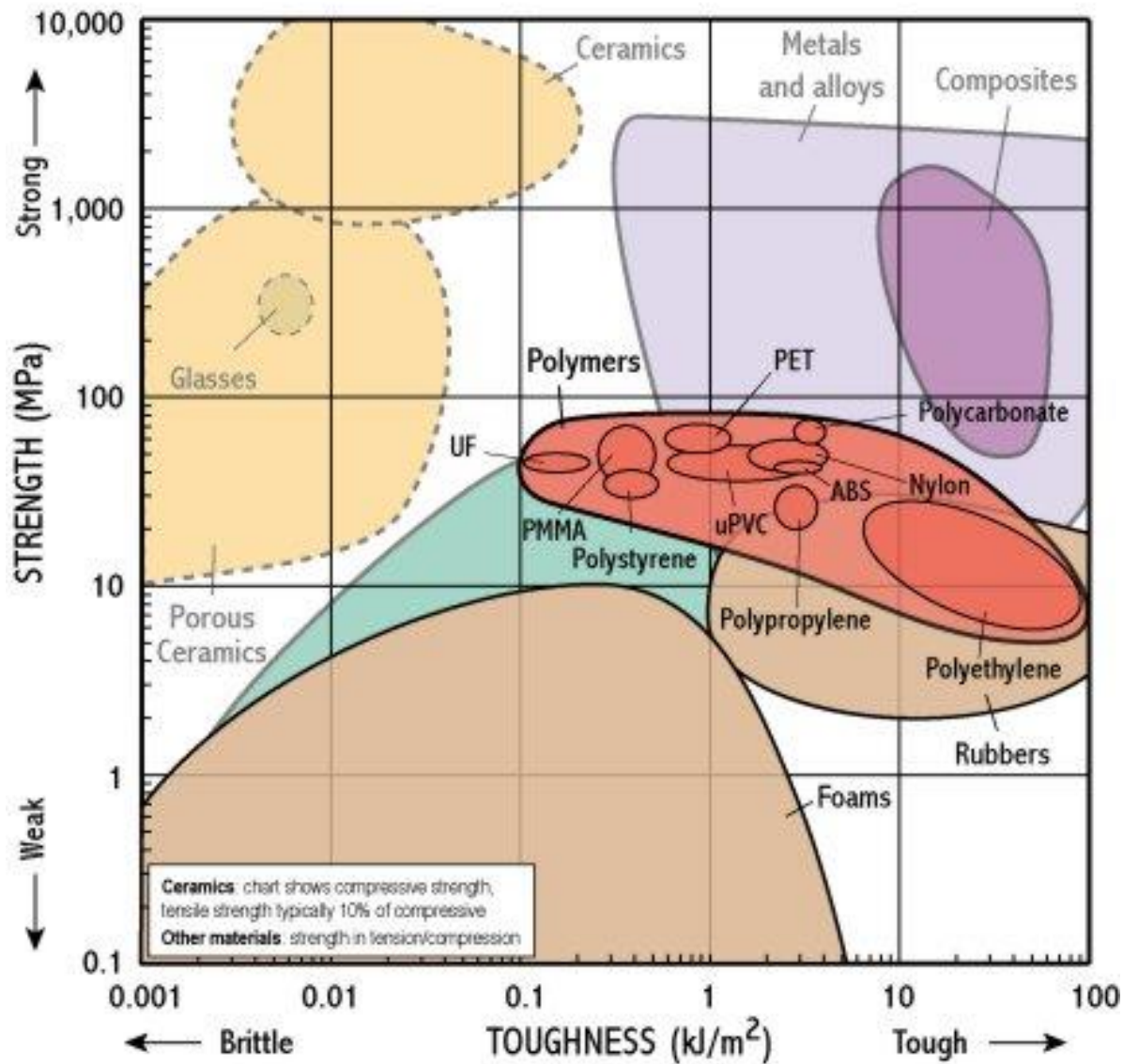


Polymer

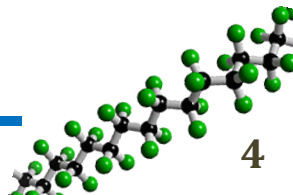
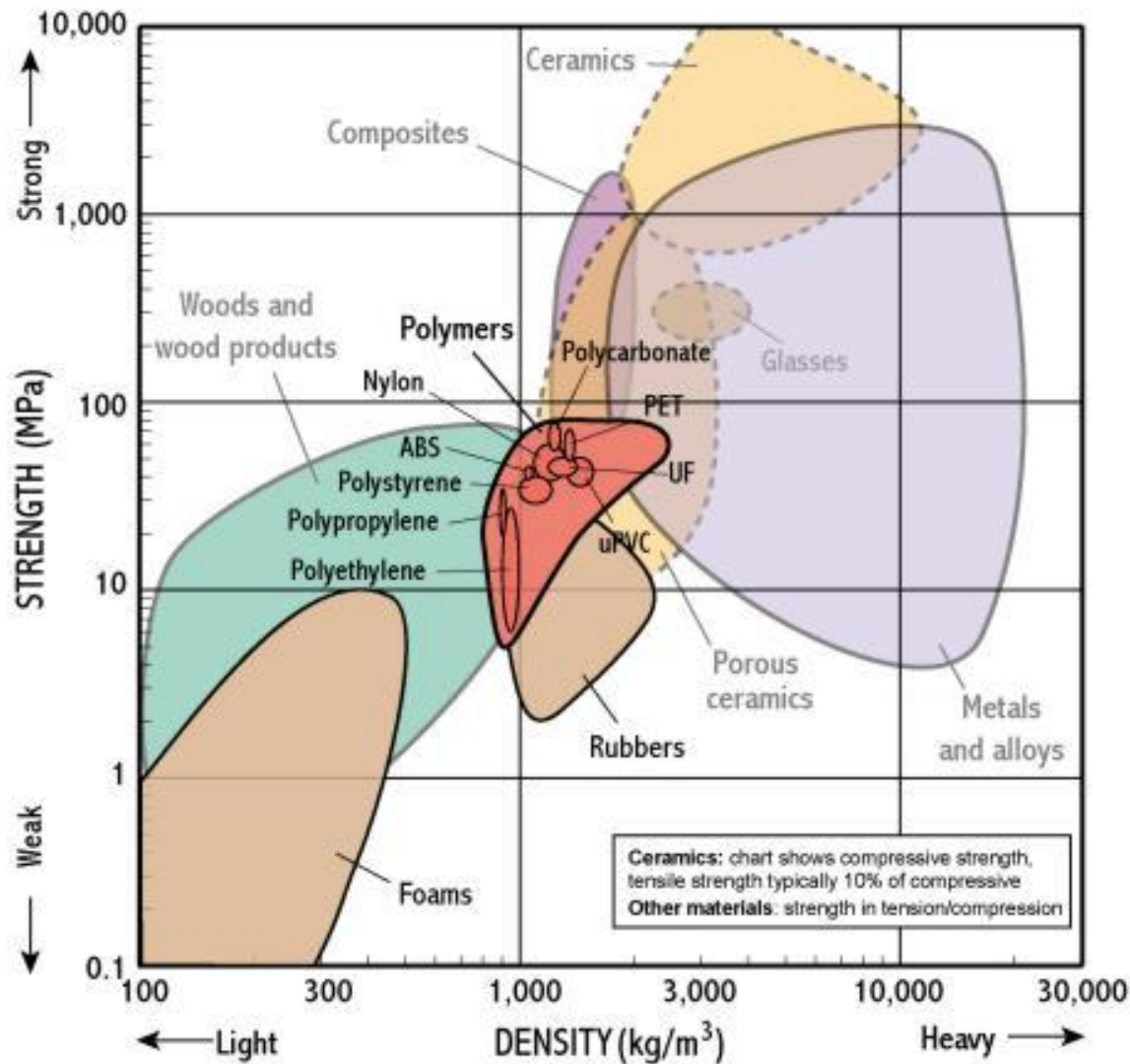
- ✓ Tính chất đa dạng
(Phương pháp tổng hợp, biến tính)
- ✓ Tỷ trọng thấp
- ✓ Tương đối rẻ



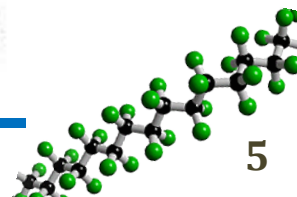
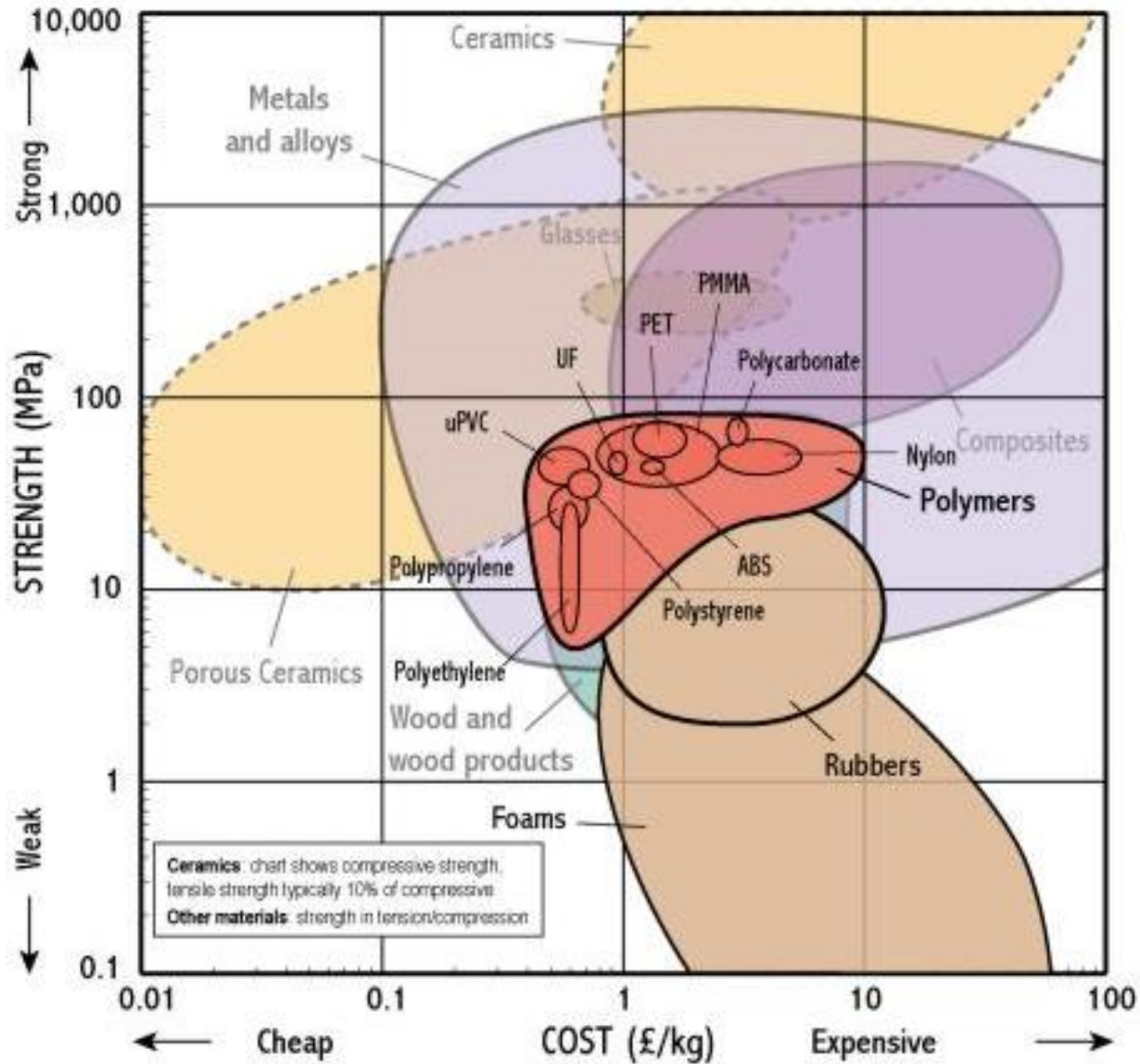
1.1. Tổng quan



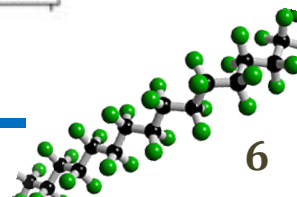
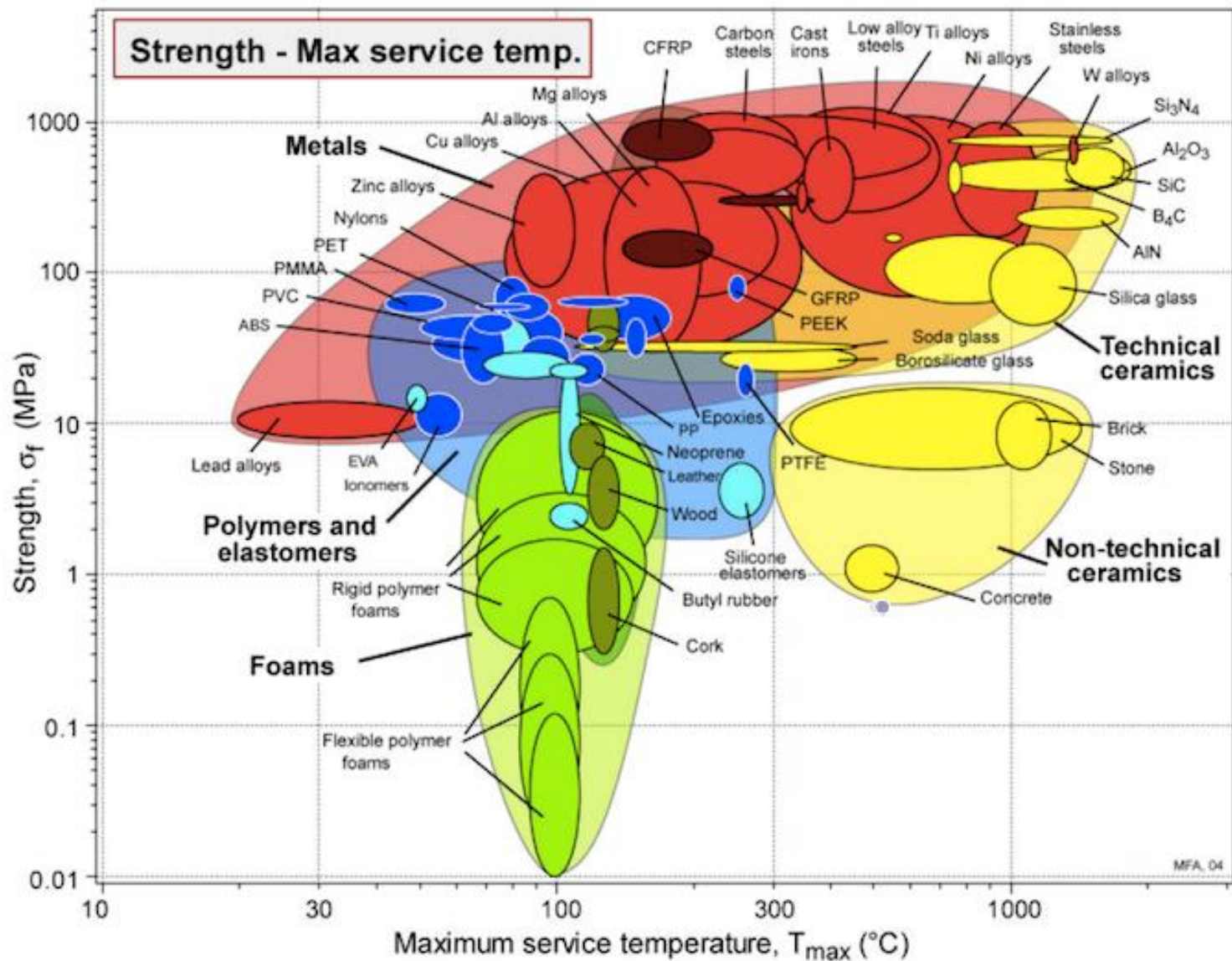
1.1. Tổng quan



1.1. Tổng quan



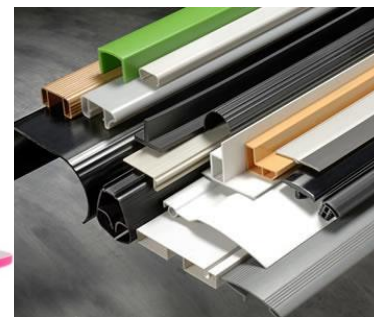
1.1. Tổng quan



1.1. Tổng quan

















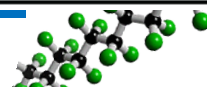
- ◆ Vận tải, nông nghiệp, dược phẩm
- ◆ Bao bì, xây dựng, dệt may
- ◆ Đồ gia dụng, văn phòng phẩm
- ◆ Điện tử, keo, sơn
- ◆ Các ứng dụng khác



1.1. Tổng quan

Mã Nhận Dạng Loại Polymer

 PETE	 HDPE	 PVC	 LDPE	 PP	 PS	 OTHER
Polyethylene Terephthalate	High-Density Polyethylene	Polyvinyl Chloride	Low-Density Polyethylene	Polypropylene	Polystyrene	Other
<p>Common products: soda & water bottles; cups, jars, trays, clamshells</p> <p>Recycled products: clothing, carpet, clamshells, soda & water bottles</p> 	<p>Common products: milk jugs, detergent & shampoo bottles, flower pots, grocery bags</p> <p>Recycled products: detergent bottles, flower pots, crates, pipe, decking</p> 	<p>Common products: cleaning supply jugs, pool liners, twine, sheeting, automotive product bottles, sheeting</p> <p>Recycled products: pipe, wall siding, binders, carpet backing, flooring</p> 	<p>Common products: bread bags, paper towels & tissue overwrap, squeeze bottles, trash bags, six-pack rings</p> <p>Recycled products: trash bags, plastic lumber, furniture, shipping envelopes, compost bins</p> 	<p>Common products: yogurt tubs, cups, juice bottles, straws, hangers, sand & shipping bags</p> <p>Recycled products: paint cans, speed bumps, auto parts, food containers, hangers, plant pots, razor handles</p> 	<p>Common products: to-go containers & flatware, hot cups, razors, CD cases, shipping cushion, cartons, trays</p> <p>Recycled products: picture frames, crown molding, rulers, flower pots, hangers, toys, tape dispensers</p> 	<p>Common types & products: polycarbonate, nylon, ABS, acrylic, PLA; bottles, safety glasses, CDs, headlight lenses</p> <p>Recycled products: electronic housings, auto parts,</p> 



1.2. Lịch sử phát triển

- ...- thế kỷ 19

Polymer từ thiên nhiên:
cellulose (cotton, đay), protein
(tơ), cao su thiên nhiên

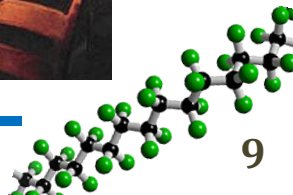
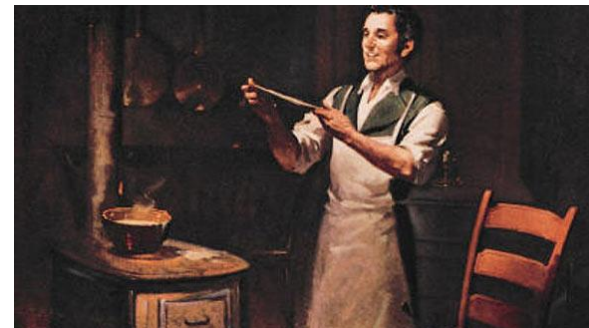


- 1833

Thuật ngữ polymer được sử dụng đầu tiên bởi nhà hóa học Thụy Điển Berzelius

- 1839

Charles Goodyear lưu hóa cao su với lưu huỳnh



1.2. Lịch sử phát triển

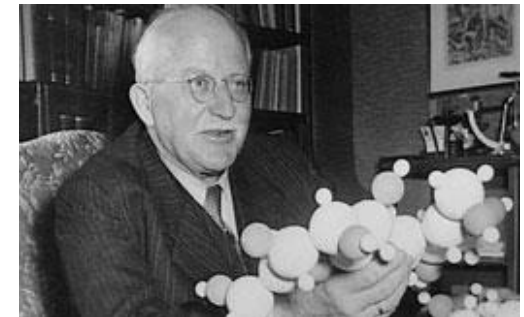


- 1909

Leo Baekeland tạo ra nhựa Bakelite (phenol formaldehyde)

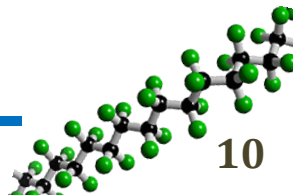
- 1920

Nhà hóa học Đức Hermann Staudinger đề xuất giả thuyết về các hợp chất cao phân tử (Macromolecular hypothesis, $> 10^3$ nguyên tử), Nobel Hóa học 1953

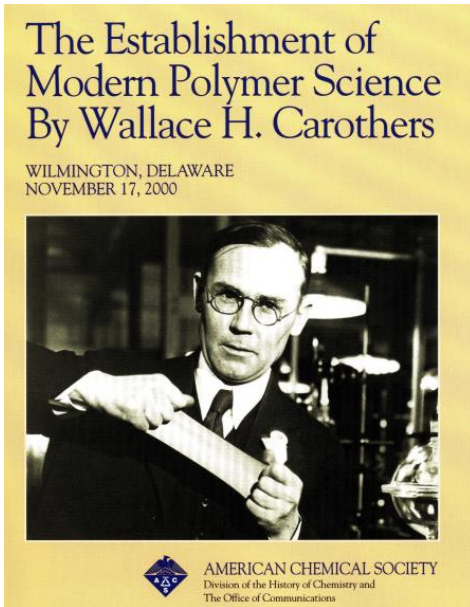


- 1928

Nhà hóa học Đức Kurt Meyer và Herman Mark xác nhận sự tồn tại của các cao phân tử bằng nhiễu xạ tia X



1.2. Lịch sử phát triển



- 1928

Dupond mời GS Wallace Hume Carothers của ĐH Harvard về làm việc

- 1930s

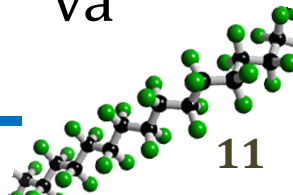
Sự bùng nổ của những vật liệu mới
- Polyamide, neoprene (Carothers),
PVC, Teflon, epoxy, silicone

- 1940s

WWII dẫn đến sự phát triển của cao su tổng hợp

- 1953

Karl Ziegler (Đức) và Giulio Natta (Ý) phát triển hệ xúc tác cho tổng hợp polyolefin (polyethylene và polypropylene), nhận giải Nobel 1963



1.2. Lịch sử phát triển

- 1974

Paul Flory nhận giải Nobel hóa học cho những đóng góp trong lĩnh vực khoa học polymer (dung dịch polymer)

- 1986

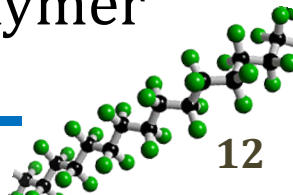
Robert Langer và Joseph Vacanti (MIT) chứng minh việc dùng polymer trong kỹ thuật mô (tissue engineering), cell có thể phát triển trong PGA scaffold (polyglycolic acid fiber)

1995 Vacanti (MIT): Tế bào sụn bò được nuôi cấy trong PGA scaffold



- 2000

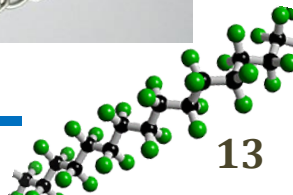
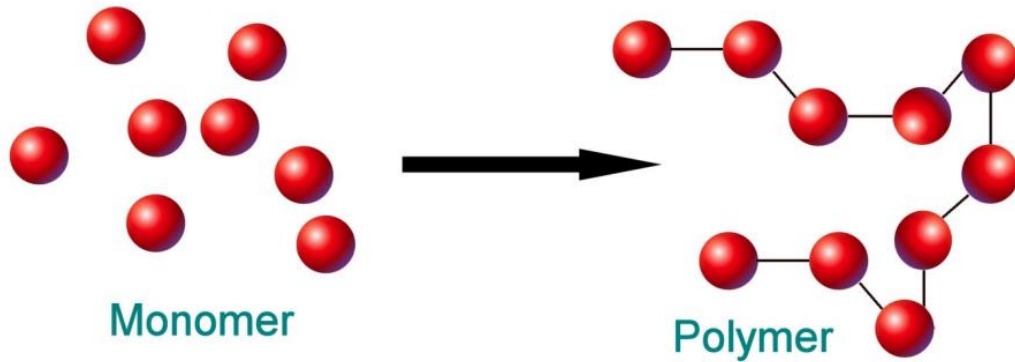
Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa nhận giải Nobel Hóa học cho những đóng góp về polymer dẫn điện



1.3. Các khái niệm cơ bản

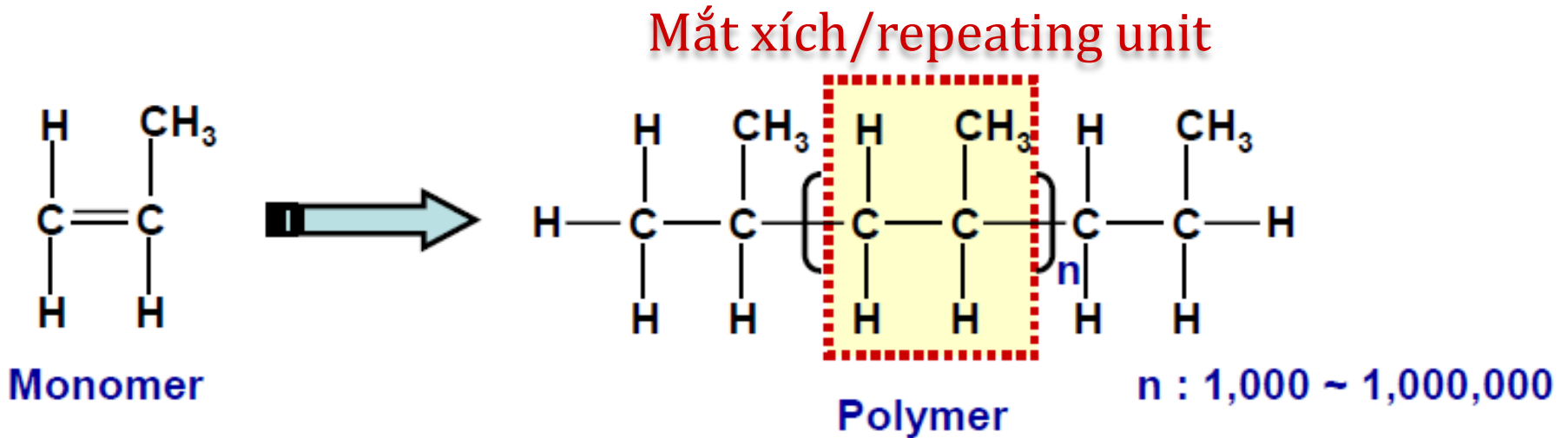
Greek **Poly** **mer** → **Many** **part/unit**

Polymer: vật liệu được tạo thành từ các phân tử có khối lượng rất lớn (cao phân tử/macromolecules), đặc trưng bởi sự lặp lại nhiều lần của một hoặc nhiều nhóm nguyên tử (mắt xích/repeating unit), liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị.



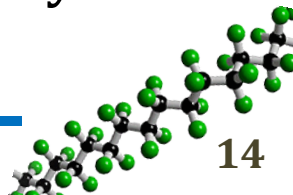
1.3. Các khái niệm cơ bản

Monomer (mono = one): chất ban đầu dùng để tạo ra polymer

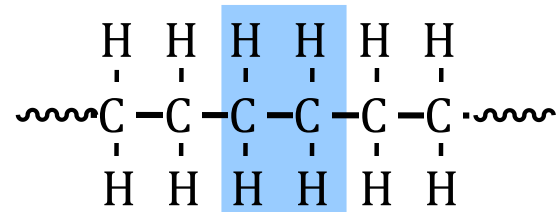


Oligomer (oligo = few): phân tử chứa vài mắt xích (dimer, trimer, tetramer,...)

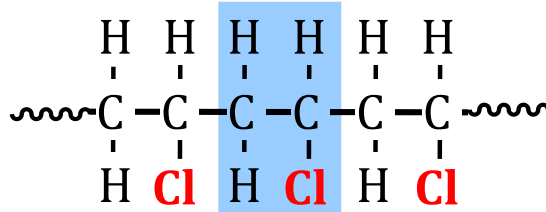
Polymerization: quá trình chuyển hóa monomer thành polymer



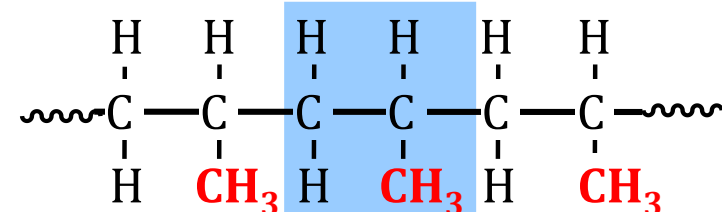
1.3. Các khái niệm cơ bản



Polyethylene (PE)



Poly(vinyl chloride) (PVC)

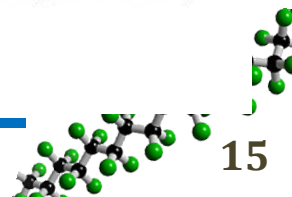
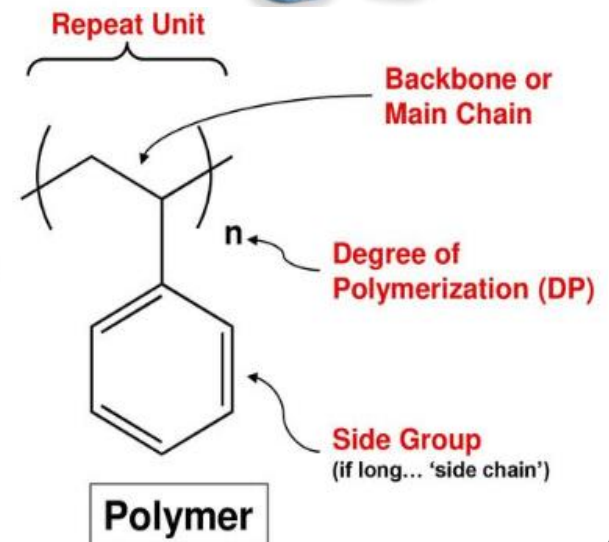
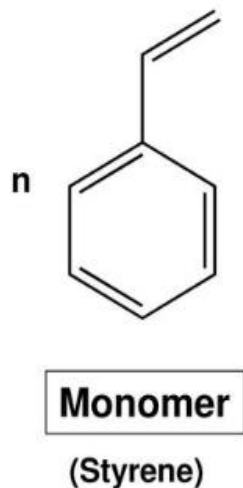


Polypropylene (PP)



Độ trùng hợp

(degree of polymerization): số lượng mắt xích trong phân tử polymer

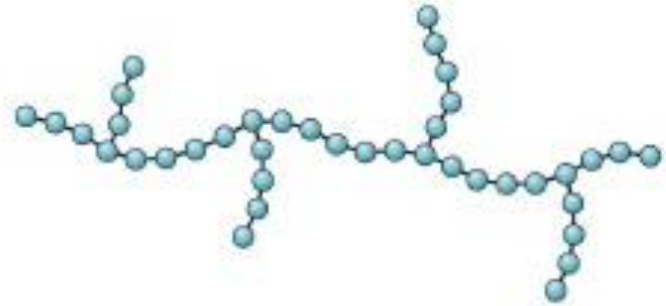


1.4. Cấu trúc phân tử polymer

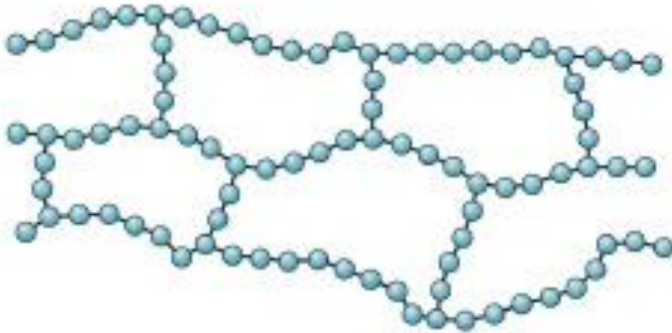
- Mạch thẳng (linear), mạch nhánh (branched), liên kết ngang (cross-linked) hoặc mạng lưới không gian (network)



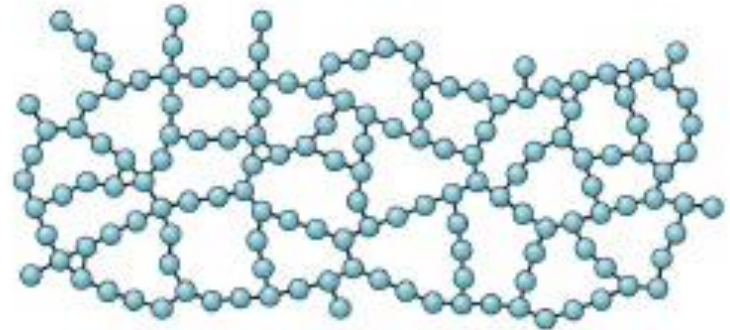
Polymer mạch thẳng
(HDPE, PA, PVC, PET)



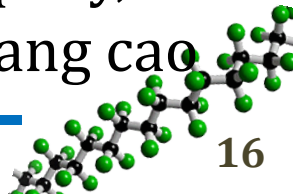
Polymer mạch nhánh (LDPE)




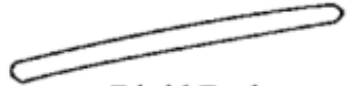



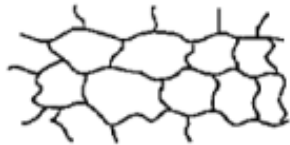



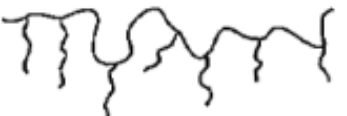



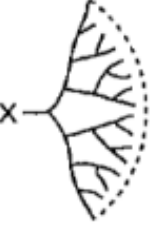

Polymer liên kết ngang (cao su)

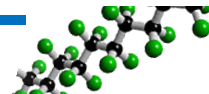


Polymer mạng lưới (epoxy, phenolic)/mật độ nối ngang cao



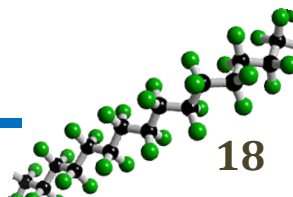
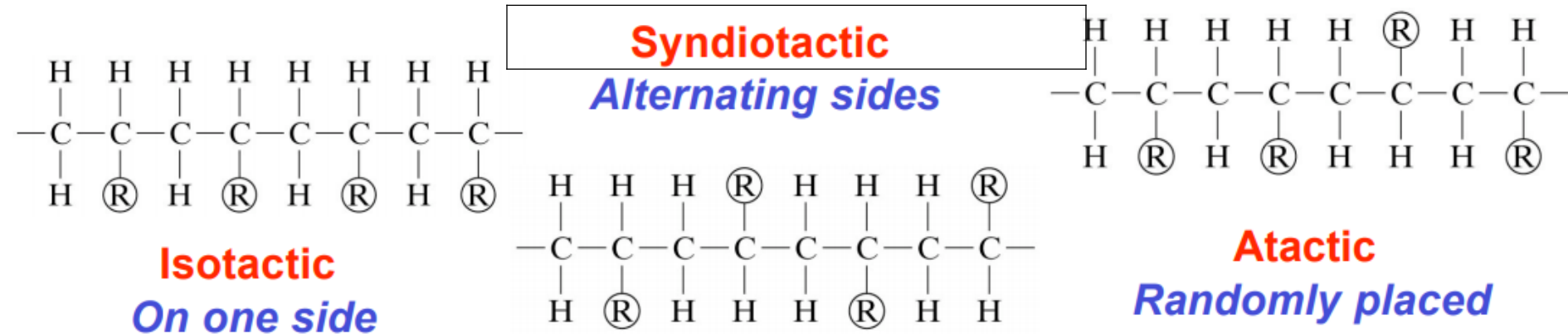
1.4. Cấu trúc phân tử polymer

LINEAR (I) 1930's-	CROSS-LINKED (II) 1940's-	BRANCHED (III) 1960's-	DENDRITIC (IV) 1980's-
 Flexible Coil  Rigid Rod  Cyclic (Closed Linear)  Polyrotaxane	 Lightly Cross-Linked  Densely Cross-Linked  Interpenetrating Networks	 Random Short Branches  Random Long Branches  Regular Comb-Branched  Regular Star-Branched	 Random Hyperbranched  Controlled Hyperbranched (Comb-burst TM)  Regular Dendrons (Starburst ^R)  Dendrimers



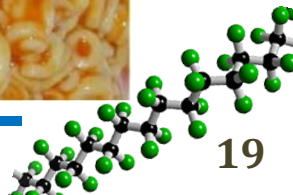
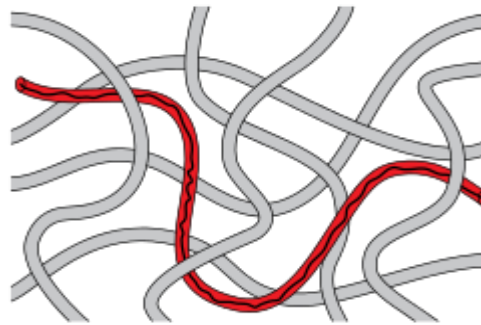
1.5. Cấu hình phân tử polymer

- **Cấu hình phân tử polymer:** Tính điều hòa và đối xứng của các nhóm thế ảnh hưởng đến tính chất của polymer
- **Tính điều hòa (tacticity) của polymer :** Sự sắp xếp không gian của các nhóm thế



1.6. Các liên kết trong polymer

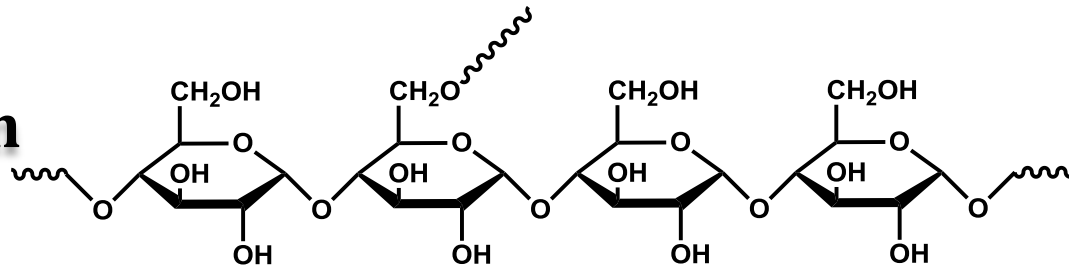
- **Tương tác nội phân tử và liên phân tử** (intramolecular and intermolecular interaction)
- **Tương tác trong mạch phân tử:** liên kết cộng hóa trị, *liên kết vật lý (supramolecular polymers)*
- **Tương tác liên phân tử:** liên kết vật lý (Van der Waals, tương tác lưỡng cực, liên kết hydro), liên kết cộng hóa trị (cross-link), đan móc (entanglement).



1.7. Phân loại

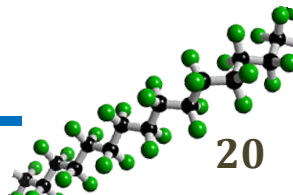
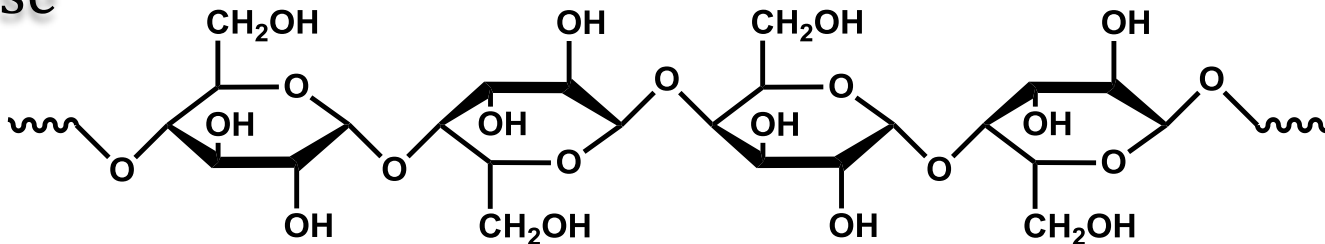
1. Theo nguồn gốc (origin of source): polymer thiên nhiên (natural polymer), polymer bán tổng hợp (semi-synthetic polymer), polymer tổng hợp (synthetic polymer)

Polymer thiên nhiên



Tinh bột

Cellulose

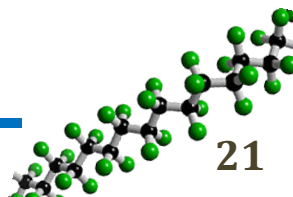
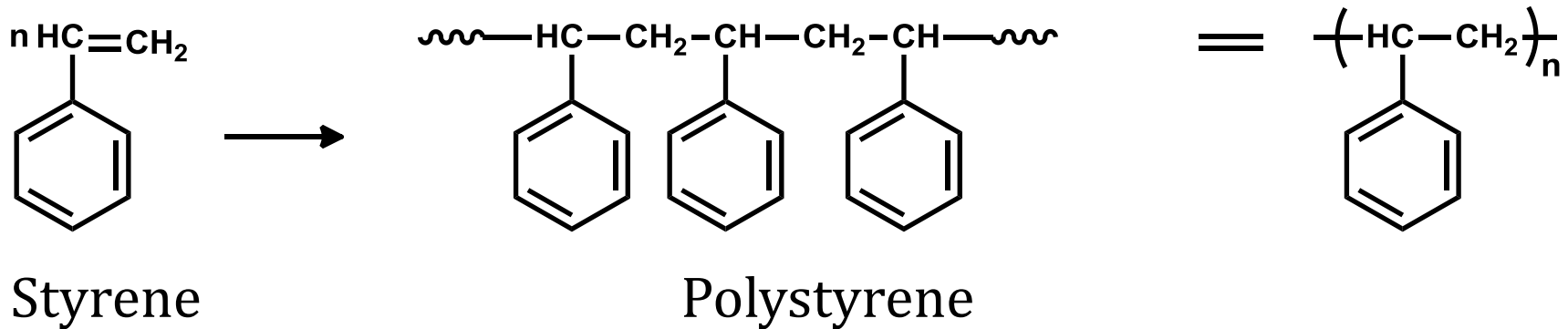
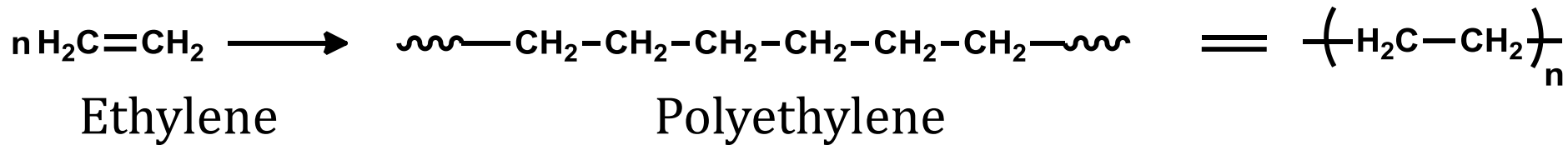


1.7. Phân loại

2. Theo cấu tạo hóa học mạch polymer

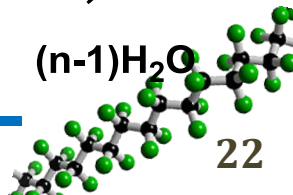
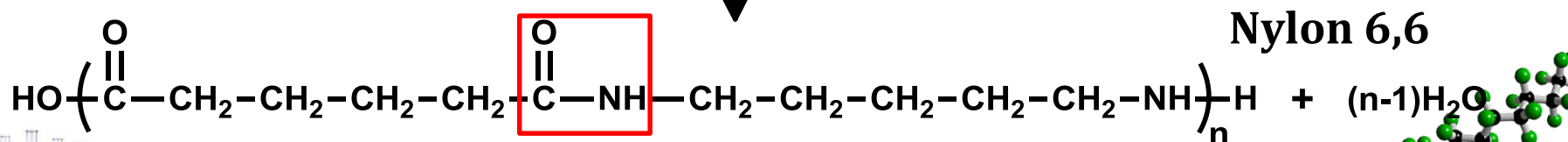
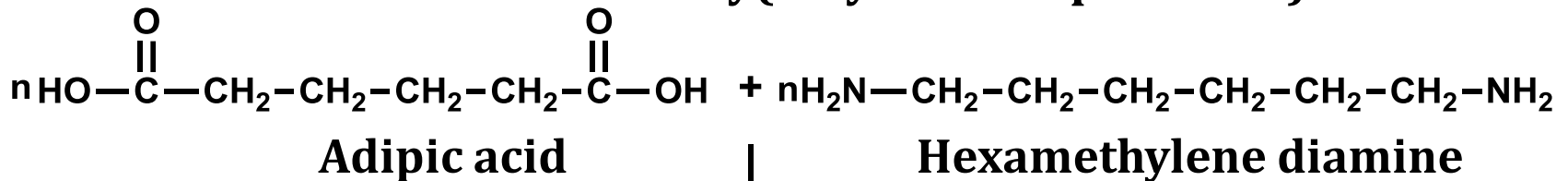
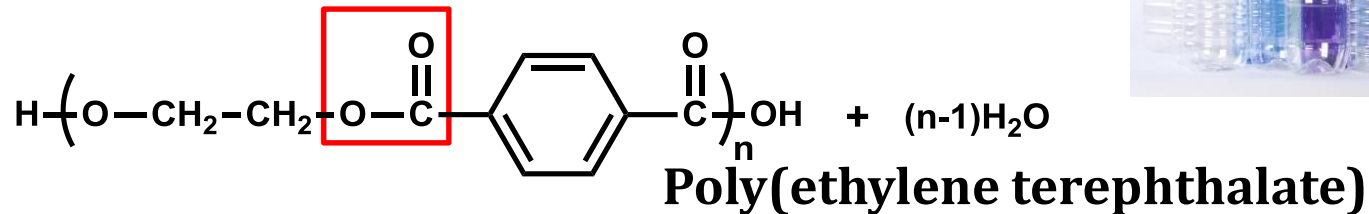
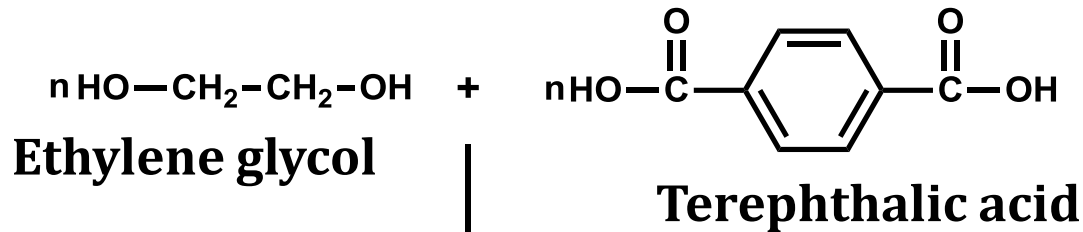
Polymer đồng mạch (homochain polymer): Là những polymer mà mạch chính chỉ gồm một loại nguyên tử

- **Polymer mạch carbon**



1.7. Phân loại

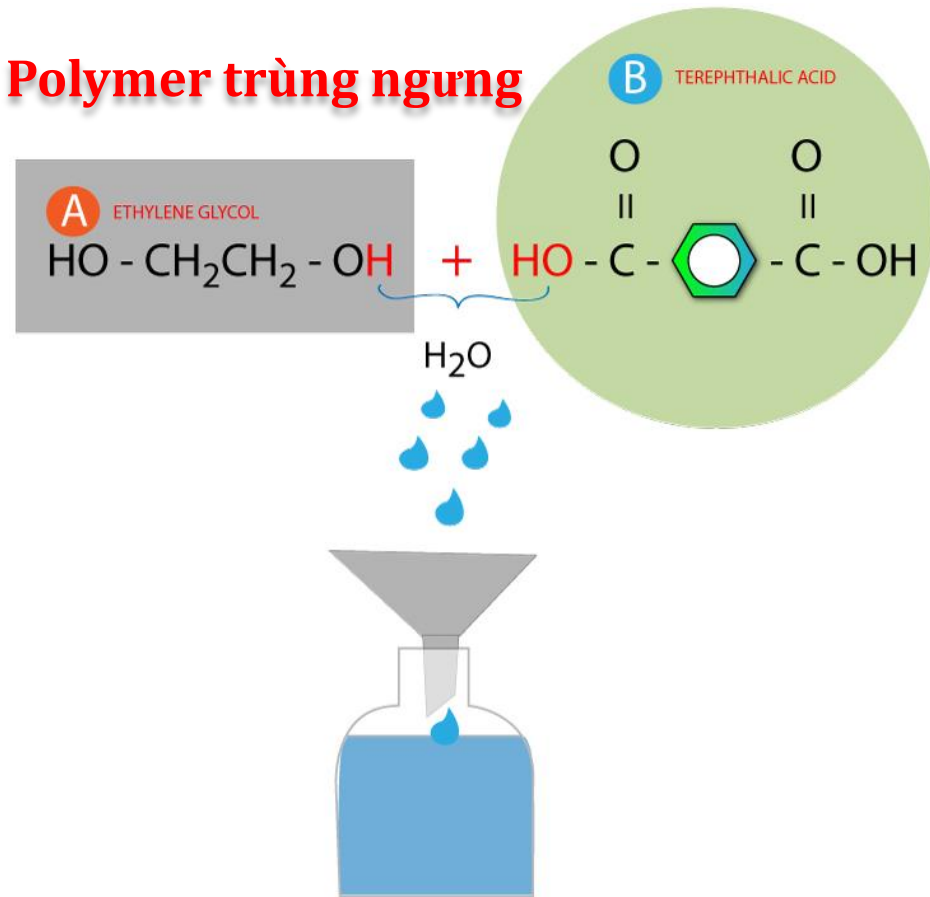
Polymer dị mạch (Heterochain polymers) : chứa nhiều hơn một loại nguyên tử trong mạch chính



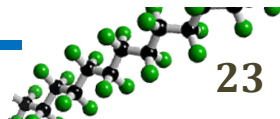
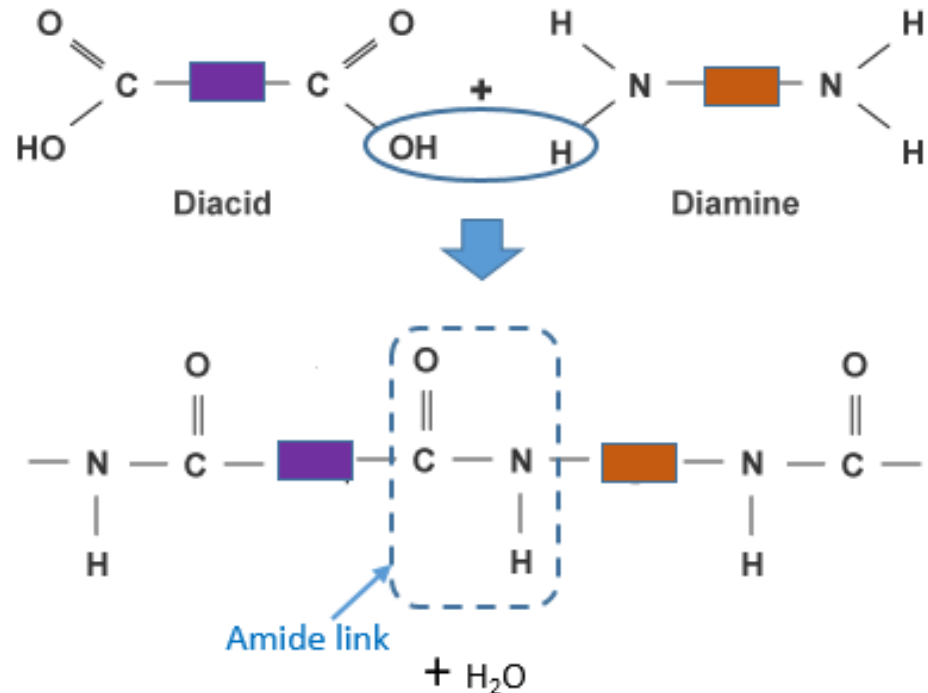
1.7. Phân loại

3. Phân loại theo phương pháp tổng hợp: Polymer trùng hợp (addition polymers) và polymer trùng ngưng (condensation polymers)

Polymer trùng ngưng



Diacid + Diamine \Rightarrow Polyamide

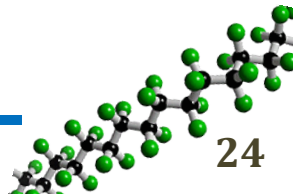
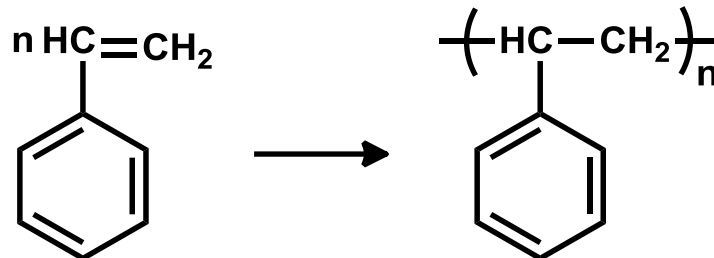
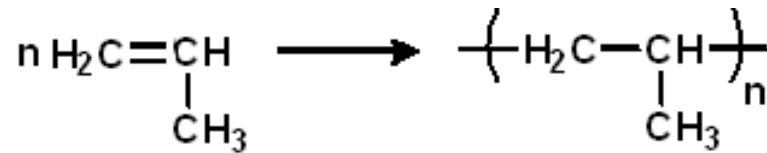
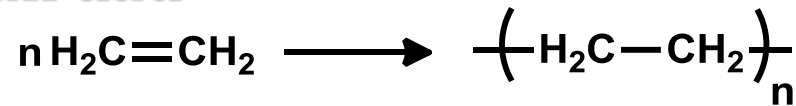


1.7. Phân loại

Polymer trùng hợp (addition polymers): là các polymer còn lại ngoài polymer trùng ngưng

⇒ Phản ứng polymer hóa không loại bỏ phân tử nhỏ

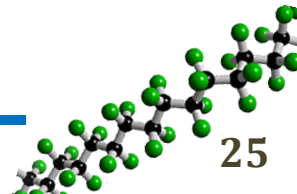
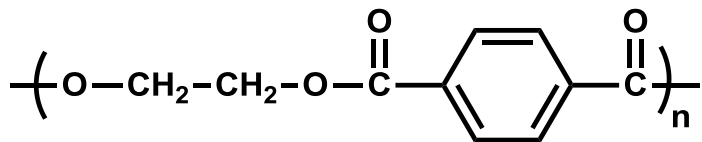
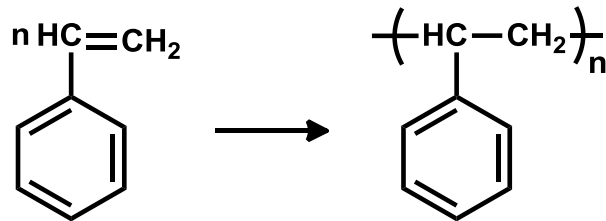
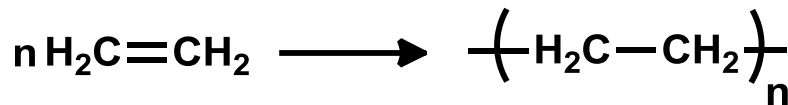
⇒ Mắt xích của polymer có cùng thành phần như monomer ban đầu



1.7. Phân loại

4. Theo thành phần monomer tham gia: Polymer đồng thể (homopolymer) và polymer đồng trùng hợp (copolymer)

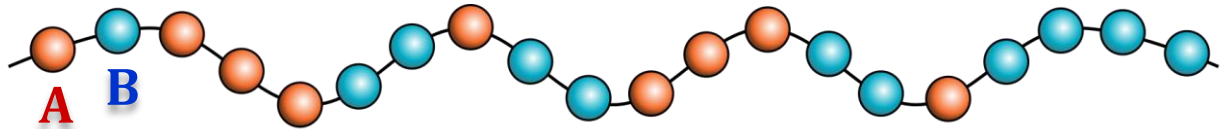
- Homopolymer:** phân tử chứa 1 loại mắt xích cơ sở



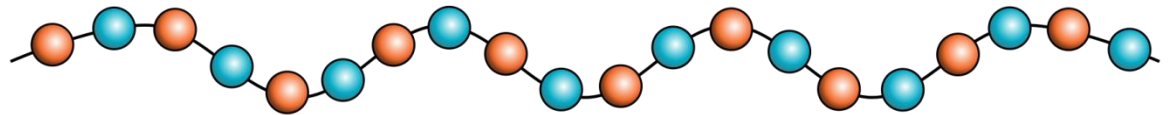
1.7. Phân loại

- **Copolymer:** phân tử chứa ít nhất 2 loại mắt xích cơ sở

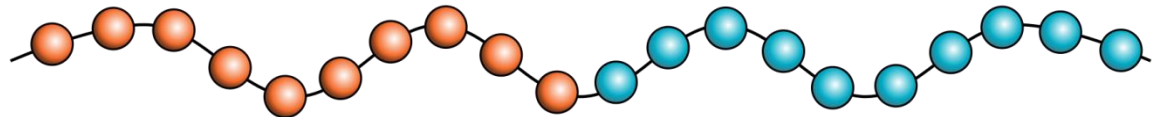
Copolymer ngẫu nhiên
(random copolymer)



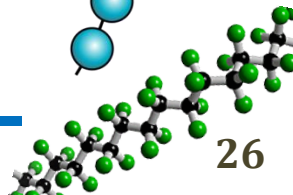
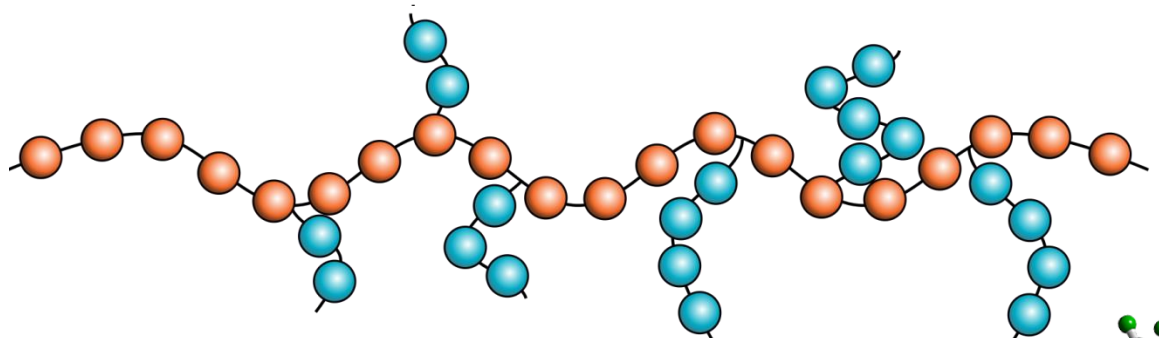
Copolymer điều hòa
(alternating copolymer)



Copolymer khối
(block copolymer)



Copolymer ghép
(graft copolymer)



1.8. Danh pháp

TABLE P.1 Source- and Structure-Based Names

Source-Based Names

Polyacrylonitrile

Poly(ethylene oxide)

Poly(ethylene terephthalate)

Polyisobutylene

Poly(methyl methacrylate)

Polypropylene

Polystyrene

Polytetrafluoroethylene

Poly(vinylacetate)

Poly(vinyl alcohol)

Poly(vinyl chloride)

Poly(vinyl butyral)

Structure-Based Names

Poly(1-cyanoethylene)

Polyoxyethylene

Polyoxyethyleneoxyterephthaloyl

Poly(1,1-dimethylethylene)

Poly[(1-methoxycarbonyl)-1-methylethylene]

Poly(1methylethylene)

Poly(1-phenylethylene)

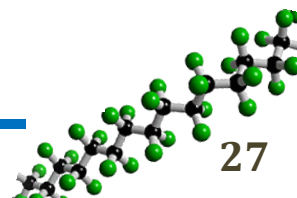
Polydifluoromethylene

Poly(1-acetoxyethylene)

Poly(1-hydroxyethylene)

Poly(1-chloroethylene)

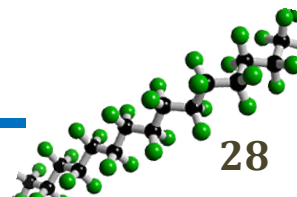
Poly[(2-propyl-1,3-dioxane-4,6-diyl)
methylene]



1.8. Danh pháp

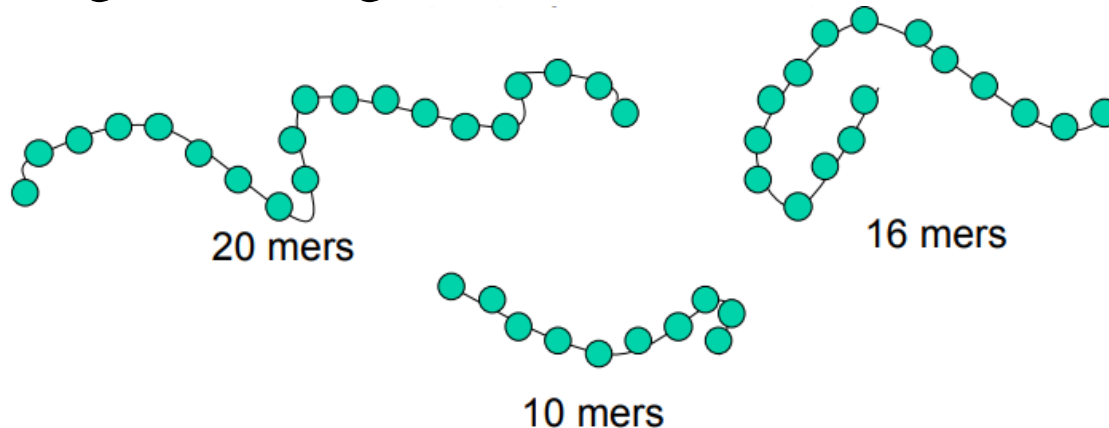
TABLE P.3 Abbreviations for Selected Polymeric Materials

Abbreviation	Polymer	Abbreviation	Polymer
ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer	CA	Cellulose acetate
EP	Epoxy	HIPS	High-impact polystyrene
MF	Melamine-formaldehyde	PAA	Poly(acrylic acid)
PAN	Polyacrylonitrile	SBR	Butadiene-styrene copolymer
PBT	Poly(butylene terephthalate)	PC	Polycarbonate
PE	Polyethylene	PET, PETE	Poly(ethylene terephthalate)
PF	Phenyl-formaldehyde	PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PP	Polypropylene	PPO	Poly(phenylene oxide)
PS	Polystyrene	PTFE	Polytetrafluoroethylene
PU	Polyurethane	PVA, PVAc	Poly(vinyl acetate)
PVA, PVAI	Poly(vinyl alcohol)	PVB	Poly(vinyl butyral)
PVC	Poly(vinyl chloride)	SAN	Styrene-acrylonitrile
UF	Urea-formaldehyde		

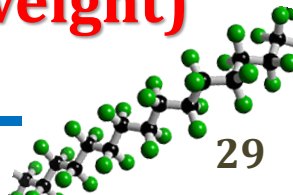


1.9. Phân tử lượng của polymer

- **Phân tử lượng là cách để thể hiện kích thước của mạch polymer**
- Kích thước của polymer góp phần tạo nên những tính chất độc đáo của polymer.
- Khác với hợp chất có phân tử lượng thấp, phân tử lượng của polymer chỉ là giá trị trung bình.



⇒ **Phân tử lượng trung bình (average molecular weight)**





1.9. Phân tử lượng của polymer

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Total weight of polymer}}{\text{Total number of molecules}} = \frac{W}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

\overline{M}_n Phân tử lượng trung bình số (number average molecular weight)

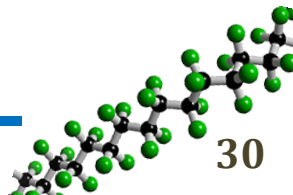
N_i Số phân tử có phân tử lượng M_i (hoặc số mol)

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad x_i : \text{phân mol của phân tử có phân tử lượng } M_i$$

$$\overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{m_o}$$

- Độ trùng hợp trung bình (average degree of polymerization)

- Độ trùng hợp trung bình số (N_n) (number average degree of polymerization)



1.9. Phân tử lượng của polymer

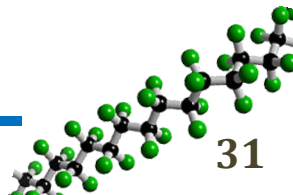
Phân tử lượng trung bình khối (weight average molecular weight)

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^n w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \quad w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$$

w_i : phân khối lượng của phân tử có phân tử lượng M_i

Độ trùng hợp trung bình số và trung bình khối

$$\overline{N}_n = \frac{\overline{M}_n}{m_o} \quad \overline{N}_w = \frac{\overline{M}_w}{m_o}$$





1.9 Phân tử lượng của polymer

Relative viscosity :

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o}$$

η : solution viscosity

η_o : solvent viscosity

t : flow time of solution

t_o : flow time of solvent

Specific viscosity :

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{t - t_o}{t_o} = \eta_{\text{rel}} - 1$$

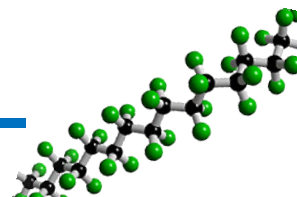
Reduced viscosity :

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{c}$$

Inherent viscosity :

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}$$

Intrinsic viscosity : $[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = (\eta_{\text{inh}})_{C \rightarrow 0}$



1.9. Phân tử lượng của polymer

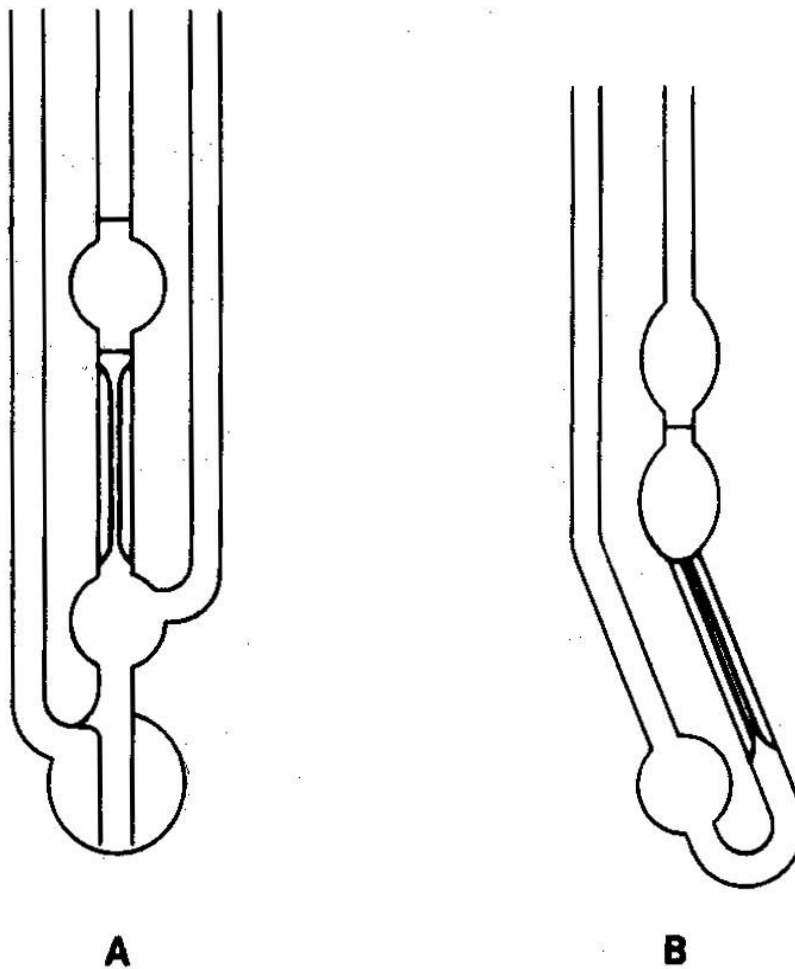
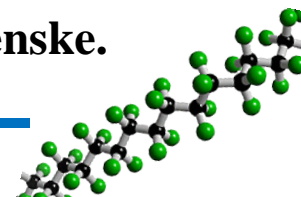
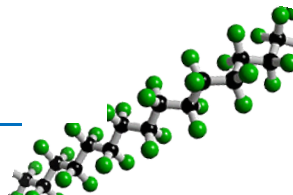
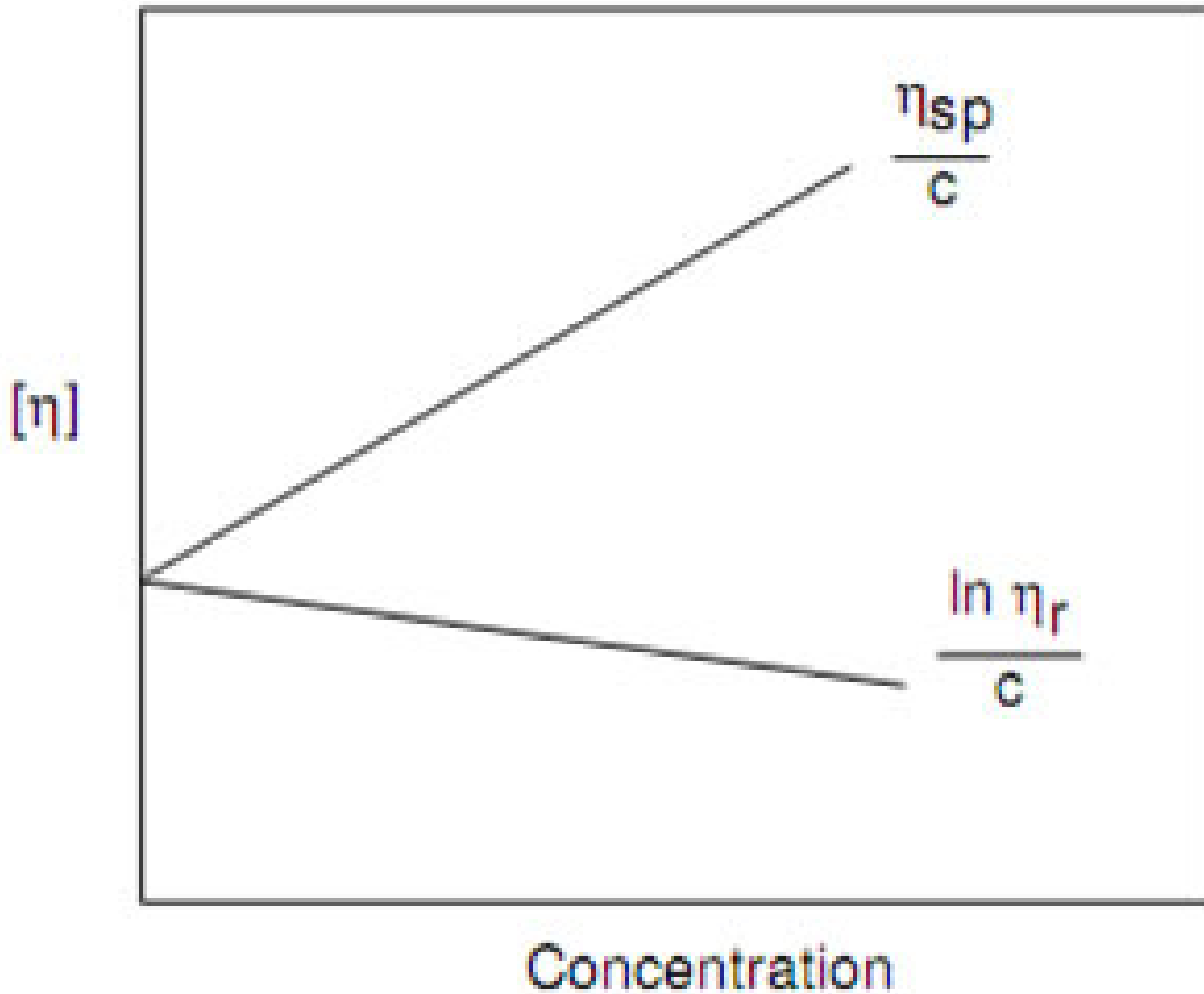


FIGURE. Capillary viscometers : (A) Ubbelohde, and (B) Cannon-Fenske.



1.9. Phân tử lượng của polymer





Mark-Houwink-Sakurada equation

$$[\eta] = K\bar{M}^a$$

$$\log[\eta] = \log K + a \log \bar{M}_v$$

(K, a : viscosity-Molecular weight constant)

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

\bar{M}_v is closer to \bar{M}_w than \bar{M}_n

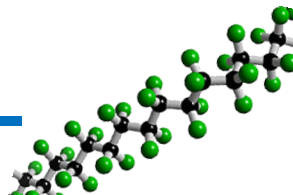




TABLE. Representative Viscosity-Molecular Weight Constants^a

Polymer	Solvent	Temperature, °C	Molecular Weight Range $\times 10^{-4}$	$K^b \times 10^3$	a^b
Polystyrene	Cyclohexane	35 ^d	8-42 ^e	80	0.50
(atactic) ^c	Cyclohexane	50	4-137 ^e	26.9	0.599
	Benzene	25	3-61 ^f	9.52	0.74
Polyethylene (low pressure)	Decalin	135	3-100 ^e	67.7	0.67
Poly(vinyl chloride)	Benzyl alcohol	155.4 ^d	4-35 ^e	156	0.50
	Cyclohexanone	20	7-13 ^f	13.7	1.0
Polybutadiene					
98% cis-1,4, 2% 1,2	Toluene	30	5-50 ^f	30.5	0.725
97% trans-1,4, 3% 1,2	Toluene	30	5-16 ^f	29.4	0.753
Polyacrylonitrile	DMF ^g	25	5-27 ^e	16.6	0.81
	DMF	25	3-100 ^f	39.2	0.75
Poly(methyl methacrylate-co-styrene)					
30-70 mol%	1-Chlorobutane	30	5-55 ^e	17.6	
71-29 mol%	1-Chlorobutane	30	4.18-81 ^e	24.9	0.67
Poly(ethylene terephthalate)	M-Cresol	25	0.04-1.2 ^f	0.77	0.63
Nylon 66	M-Cresol	25	1.4-5 ^f	240	0.95
					0.61

^aValue taken from Ref. 4e.

^bSee text for explanation of these constants.

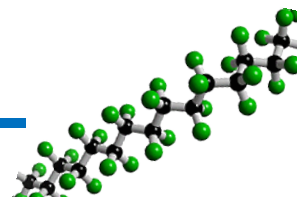
^cAtactic defined in Chapter 3.

^d θ temperature.

^eWeight average.

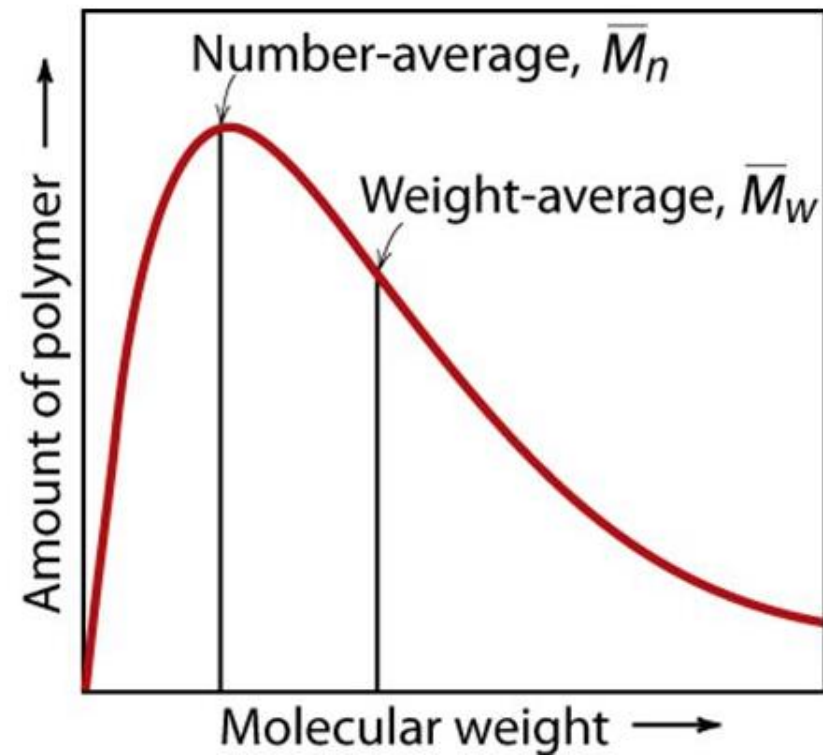
^fNumber average.

^gN,N-dimethylformamide.



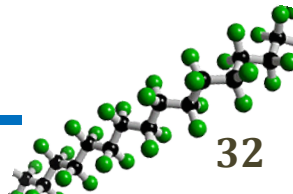
1.9. Phân tử lượng của polymer

Sự phân bố phân tử lượng polymer (Distribution of polymer molecular weight)



Tỉ số \bar{M}_w/\bar{M}_n được gọi là độ đa phân tán (polydispersity Index (PDI))

Khi polydispersity = 1, polymer hoàn toàn đơn phân tán (monodisperse)



1.9. Phân tử lượng của polymer

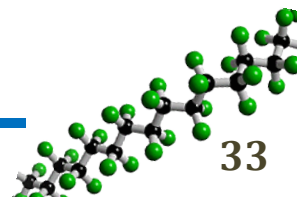
Bài tập 1:

Từ dữ liệu phân tử lượng của polymer như dưới đây:

Hãy xác định:

- (a) Phân tử lượng trung bình số?
- (b) Phân tử lượng trung bình khối?
- (c) Biết rằng độ trùng hợp trung bình của vật liệu là 710, hãy cho biết đây là vật liệu polymer nào?

Molecular weight range (g/mol)	x_i	w_i
10,000-30,000	0.04	0.01
30,000-45,000	0.07	0.04
45,000-60,000	0.16	0.11
60,000-75,000	0.26	0.24
75,000-90,000	0.24	0.27
90,000-105,000	0.12	0.16
105,000-120,000	0.08	0.12
120,000-135,000	0.03	0.05





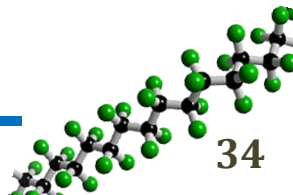
1.9. Phân tử lượng của polymer

Bài tập 2:

Một mẫu PVC có phân bố phân khối lượng như dưới đây:

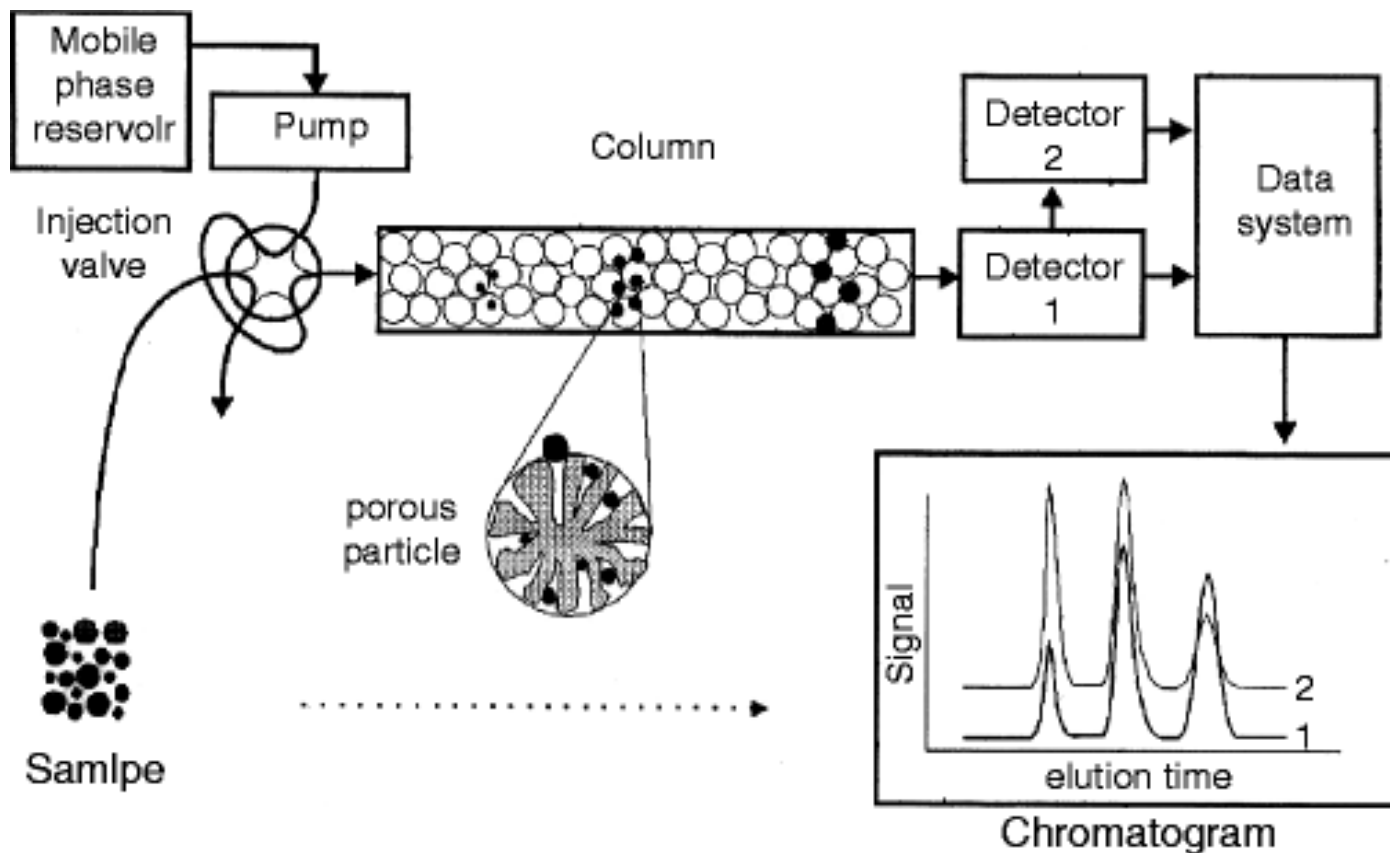
Weight fraction	0.04	0.23	0.31	0.25	0.13	0.04
Mean mol. wt. ($\times 10^{-3}$)	7	11	16	23	31	39

Xác định M_n , M_w và PDI?

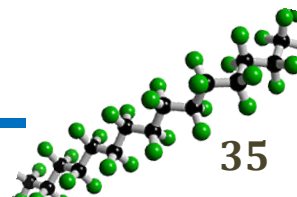


2.0. Các phương pháp xác định phân tử lượng của polymer

Sắc ký thấm gel (Gel Permeation Chromatography (GPC))

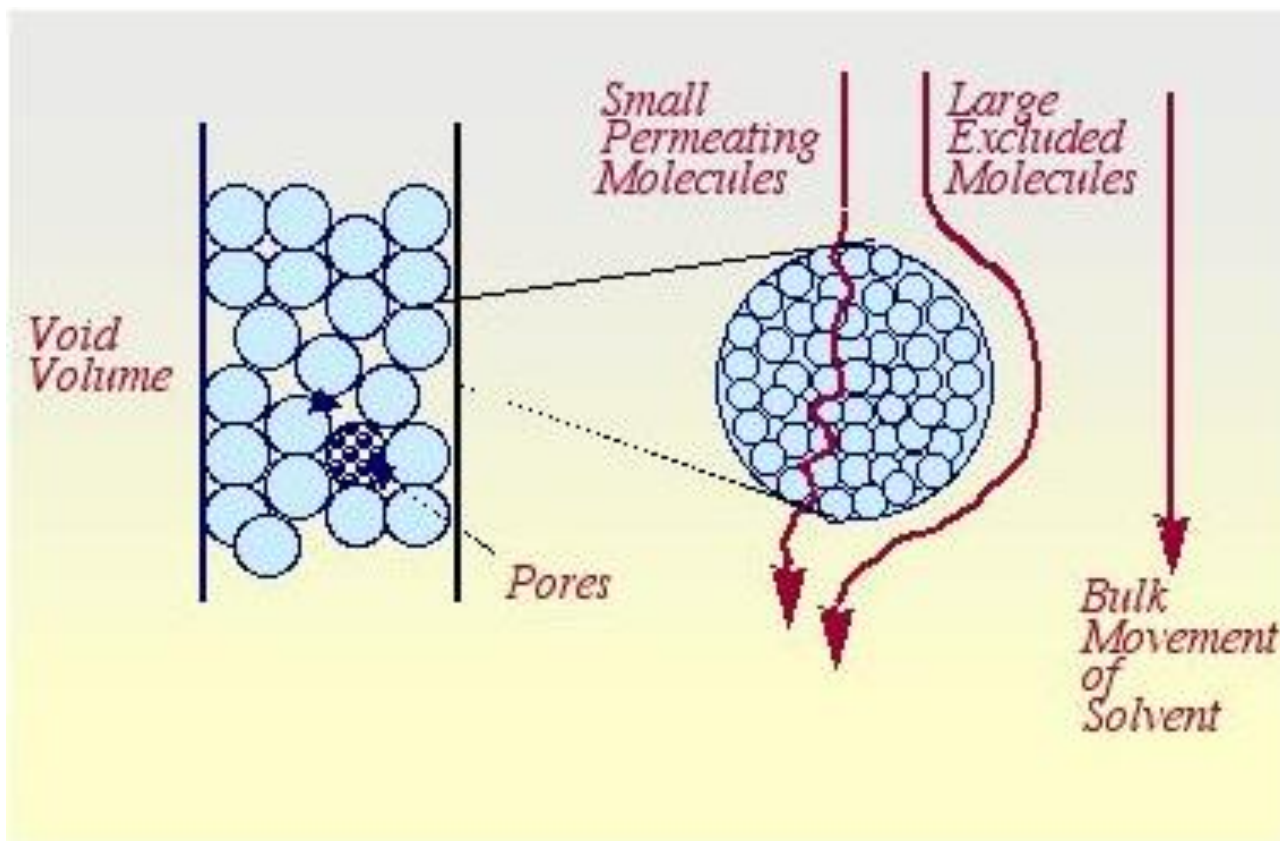


Sơ đồ thiết bị GPC

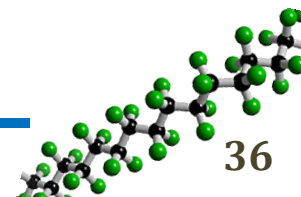


2.0. Các phương pháp xác định phân tử lượng của polymer

Sắc ký thẩm gel

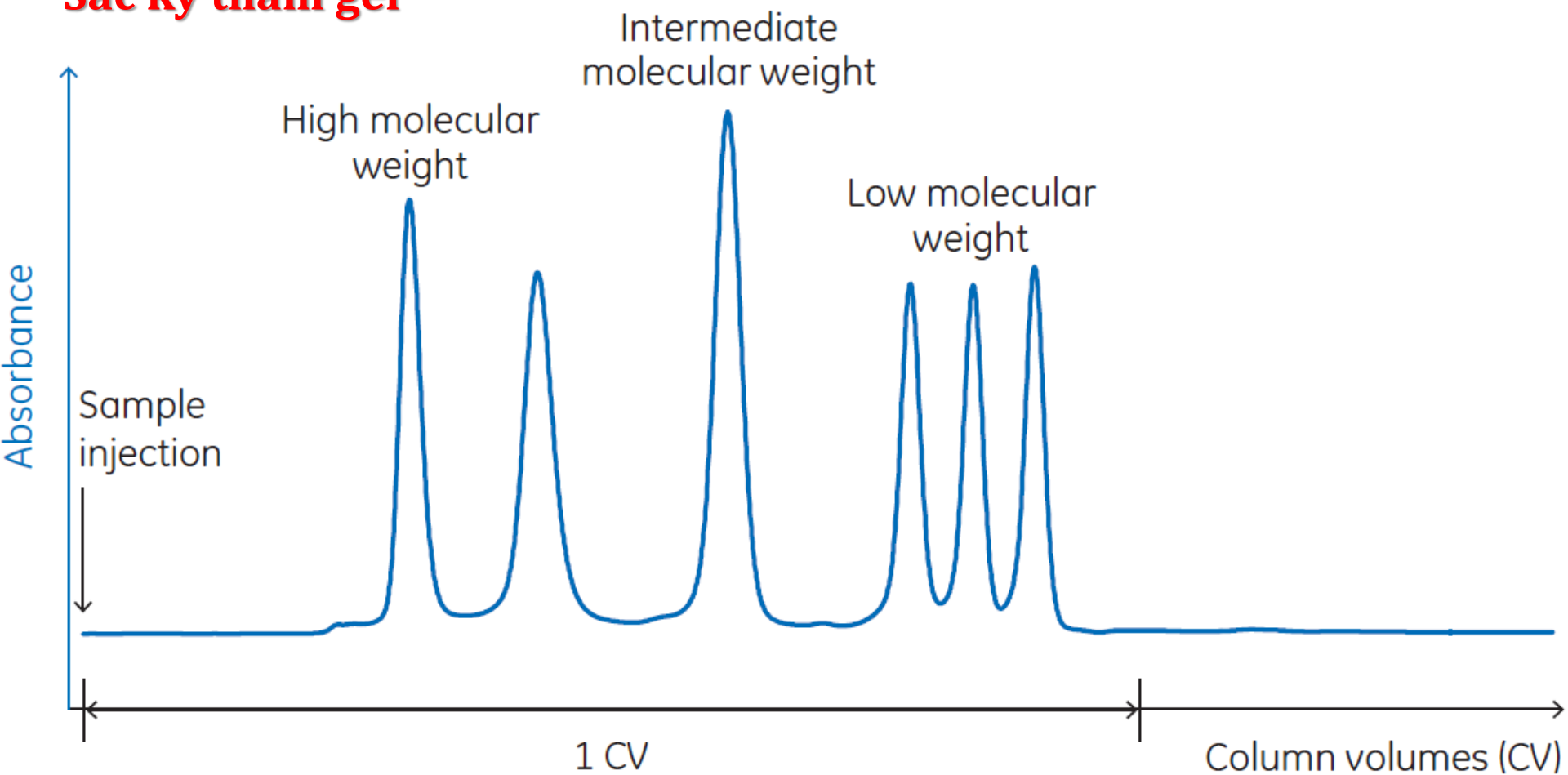


Nguyên tắc phương pháp GPC

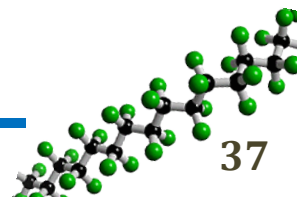


2.0. Các phương pháp xác định phân tử lượng của polymer

Sắc ký thẩm gel

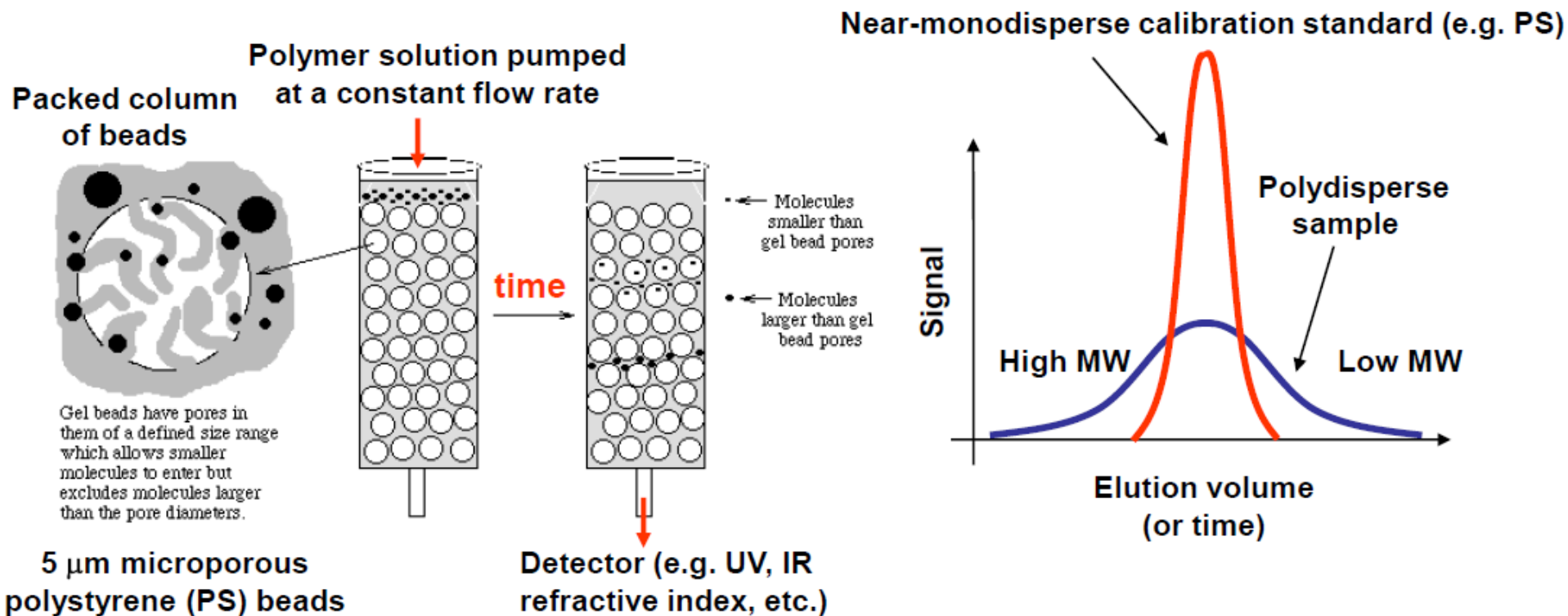


Nguyên tắc phương pháp GPC

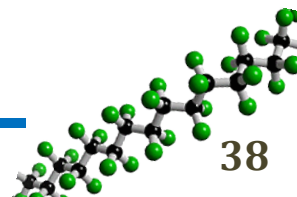


2.0. Các phương pháp xác định phân tử lượng của polymer

Sắc ký thẩm gel

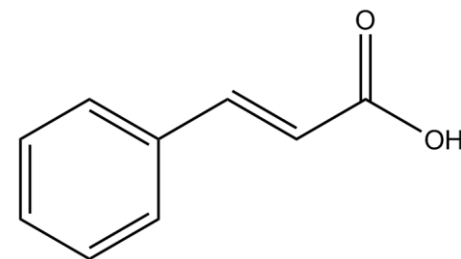
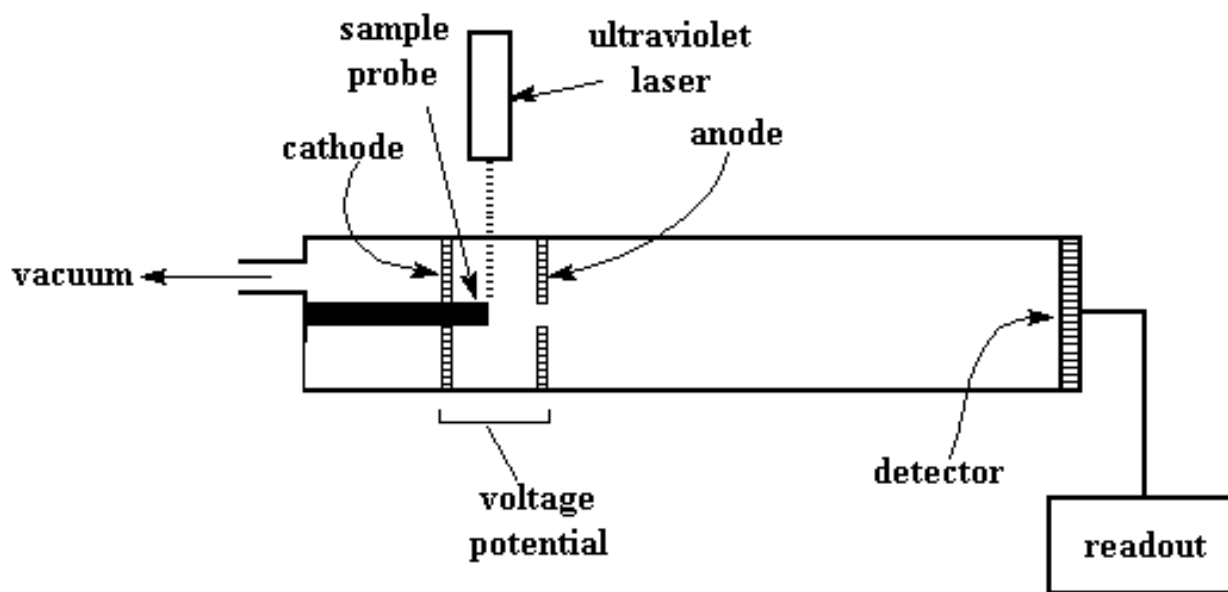


Nguyên tắc phương pháp GPC

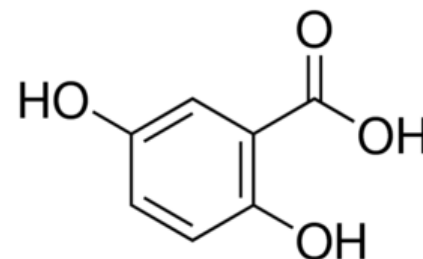


2.0. Các phương pháp xác định phân tử lượng của polymer

Khối phổ MALDI (matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy - khối phổ giải hấp/ion hóa laser được hỗ trợ bởi chất nền)

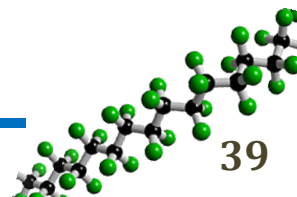


Axit trans-cinnamic



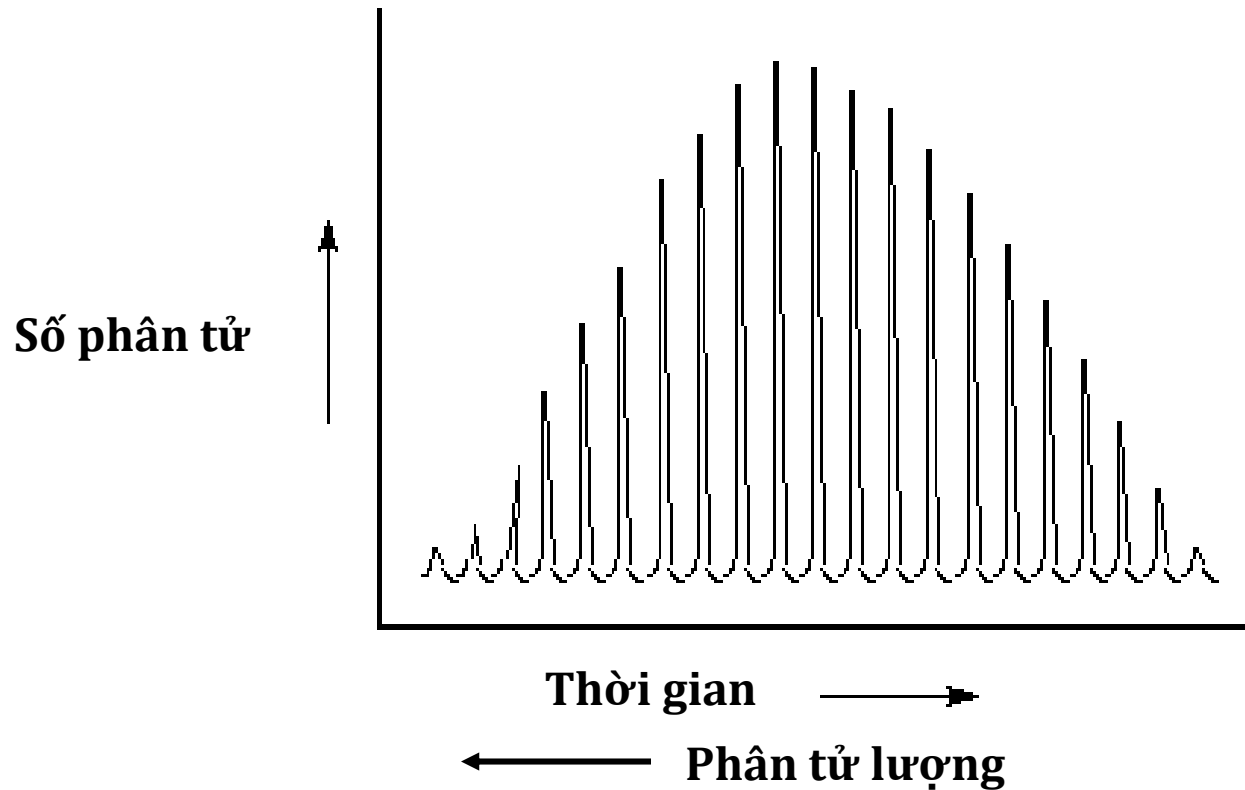
Axit 2,5-dihydroxybenzoic

Nguyên tắc phương pháp khối phổ MALDI



2.0. Các phương pháp xác định phân tử lượng của polymer

Khối phổ MALDI



Nguyên tắc phương pháp khối phổ MALDI

