

CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU ĐẠI CƯƠNG

VẬT LIỆU POLYMER

Vật liệu polymer trong đời sống



2

Các ứng dụng polymer

- **Chất dẻo:** 2 loại
 - **nhật dẻo** (thermoplastic)
 - **nhật rắn** (thermosetting)



- **Cao su:** mạch polymer thẳng, có liên kết ngang và độ đàn hồi cao



3

Các ứng dụng polymer

- **Sợi:** có thể kéo thành sợi chỉ dài.

PA (nylon), PEs (dacron), PAN (sợi acrylic)



- **Chất kết dính:** dùng kết dính các bề mặt của 2 vật liệu rắn



4

Các ứng dụng polymer

- **Xốp (foams):** chứa các lỗ rỗng nhỏ



- **Màng (films):** có bề dày 0,025 - 0,125 mm dùng sản phẩm bao bì



5

Polymer

- **poly** = nhiều **meros** = phần
- Polymer là hợp chất cao phân tử mà cấu trúc của nó là tập hợp nhiều đơn vị cấu trúc có tính lặp lại.
- Các đơn vị này liên kết nhau bởi liên kết cộng hóa trị.

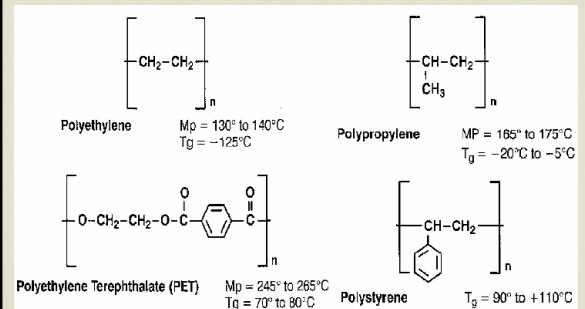
6

Thuật ngữ

- Monomer : cấu trúc 1 đơn vị
- Dimer : cấu trúc 2 đơn vị
- Trimer : cấu trúc 3 đơn vị
- Tetramer : cấu trúc 4 đơn vị
- Oligomer : cấu trúc một số đơn vị
- Polymer : cấu trúc nhiều đơn vị
- Pre-polymer : cấu trúc sơ khởi để tạo polymer

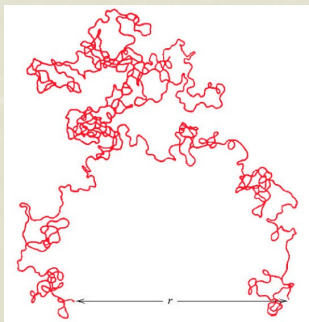
7

Cấu trúc một số polymer



8

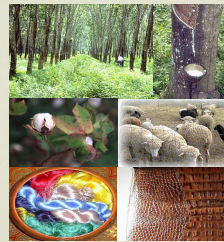
Hình dạng phân tử polymer



9

Phân loại polymer – Nguồn gốc

■ **Polymer thiên nhiên:**
gỗ, cao su, cotton, len,
da, tơ



■ **Polymer tổng hợp:** PE,
PP, PVC, PS, PET



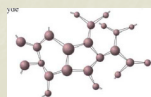
10

Phân loại polymer – Cấu trúc

- Polymer mạch thẳng (có nhánh hoặc không)
 - Nhựa nhiệt dẻo, cao su chưa lưu hóa
- Polymer mạng lưới hay mạng không gian
 - Nhựa nhiệt rắn, cao su lưu hóa



Mạng lưới
2D

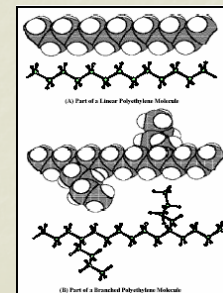


Mạng không
gian 3D

11

Phân loại polymer – Cấu trúc

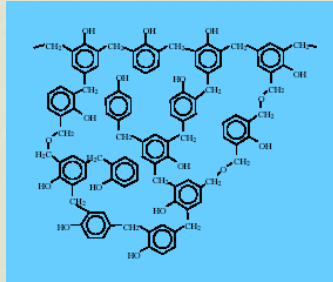
Polyethylene



12

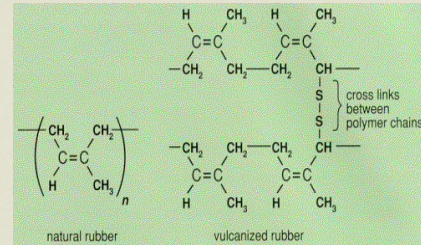
Phân loại polymer – Cấu trúc

Nhựa phenolic



13

Phân loại polymer – Cấu trúc



polyisoprene

Cao su thiên nhiên
lưu hóa



14

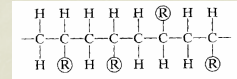
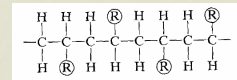
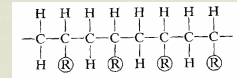
Đồng phân lập thể

- Tính chất tactic
 - Biểu thị sự sắp xếp của các nhóm thế quanh mạch chính của polymer.
 - Độ tactic liên quan đến độ kết tinh.

15

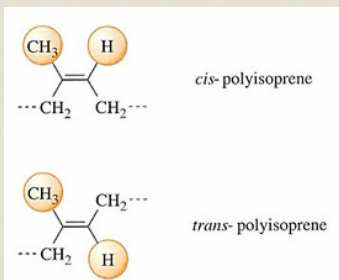
Đồng phân lập thể

- Tính chất tactic
 - **Isotactic:** nhóm R nằm một bên mạch phân tử
 - **Syndiotactic:** nhóm R nằm thay đổi tuần tự hai bên mạch phân tử.
 - **Atactic:** nhóm R nằm thay đổi ngẫu nhiên



16

Đồng phân hình học



17

Tính chất của polymer nhiệt dẻo

	Tensile Strength (psi)	% Elongation	Elastic Modulus (psi)	Density (g/cm ³)	Izod Impact (ft lb/in.)
Polyethylene (PE):					
Low-density	3,000	800	40,000	0.92	9.0
High-density	5,500	130	180,000	0.96	4.0
Ultra-high molecular weight	7,000	350	100,000	0.934	30.0
Polyvinyl chloride (PVC)	9,000	100	600,000	1.40	
Polypropylene (PP)	6,000	700	220,000	0.90	1.0
Polystyrene (PS)	8,000	60	450,000	1.06	0.4
Polycrylonitrile (PAN)	9,000	4	580,000	1.15	4.8
Polymethyl methacrylate (PMMA) (acrylic, Plexiglas)	12,000	5	450,000	1.22	0.5
Polychlorotrifluoroethylene	6,000	250	300,000	2.15	2.6
Polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon)	7,000	400	80,000	2.17	3.0
Polyoxymethylene (POM) (acetal)	12,000	75	520,000	1.42	2.3
Polyamide (PA) (nylon)	12,000	300	500,000	1.14	2.1
Polyester (PET)	10,500	300	600,000	1.36	0.6
Polycarbonate (PC)	11,000	130	400,000	1.20	16.0
Polyimide (PI)	17,000	10	300,000	1.39	1.5
Polyetheretherketone (PEEK)	10,200	150	550,000	1.31	1.6
Polyphenylene sulfide (PPS)	9,500	2	480,000	1.30	0.5
Polyether sulfone (PES)	12,200	80	350,000	1.37	1.6
Polyamide-imide (PAI)	27,000	15	730,000	1.39	4.0

18

Tính chất của polymer nhiệt rắn

	Tensile Strength (psi)	% Elongation	Elastic Modulus (psi)	Density (g/cm ³)
Phenolics	9,000	2	1300	1.27
Amines	10,000	1	1600	1.50
Polyesters	13,000	3	650	1.28
Epoxies	15,000	6	500	1.25
Urethanes	10,000	6		1.30
Silicone	4,000	0	1200	1.55

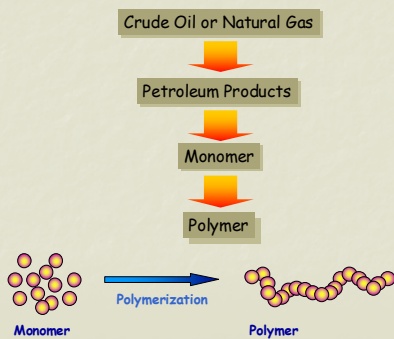
19

Tính chất của cao su

	Tensile Strength (psi)	% Elongation	Density (g/cm ³)
Polyisoprene	3000	800	0.93
Polybutadiene	3500		0.94
Polyisobutylene	4000	350	0.92
Polychloroprene (Neoprene)	3500	800	1.24
Butadiene-styrene (BS or SBR rubber)	3000	2000	1.0
Butadiene-acrylonitrile	700	400	1.0
Silicones	1000	700	1.5
Thermoplastic elastomers	5000	1300	1.06

20

Điều chế polymer



21

Các phương pháp chế tạo

- Phương pháp trùng hợp
- Phương pháp trùng ngưng
- Phương pháp biến tính
- Phương pháp trộn hợp

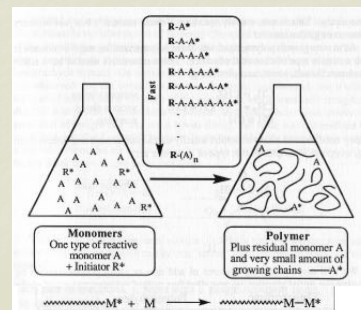
22

Phương pháp trùng hợp

- Kết hợp một số lớn phân tử mà không tách ra các sản phẩm phụ
- Phản ứng trùng hợp là phản ứng của phân tử không no

23

ADDITION POLYMERIZATION (CHAIN POLYMERIZATION)



24

Phương pháp trùng hợp

- Cơ chế phản ứng trùng hợp
 - *Gốc tự do*: chất khơi mào có thể là các peroxid, azo, diazo
 - *Ion*: chất khơi mào có thể là các xúc tác $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, kim loại kiềm, kiềm thổ, acid, chất cơ kim, chất phức ...

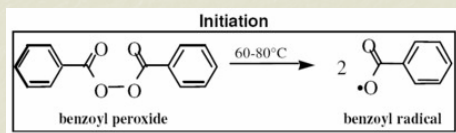
25

Phương pháp trùng hợp

- Các giai đoạn phản ứng trùng hợp
 - Khơi mào: đòi hỏi năng lượng cao, xảy ra chậm
 - Phát triển mạch: năng lượng hoạt hóa nhỏ, xảy ra nhanh
 - Ngắt mạch: năng lượng hoạt hóa nhỏ, tốc độ cao

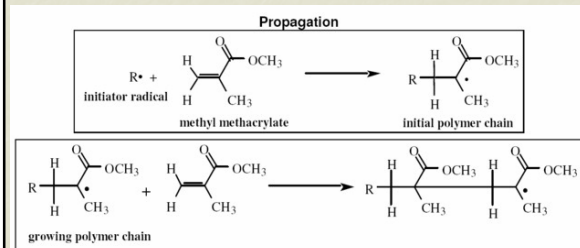
26

Phương pháp trùng hợp



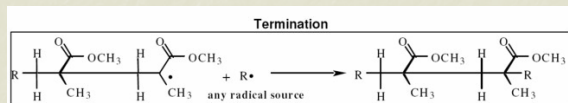
27

Phương pháp trùng hợp



28

Phương pháp trùng hợp

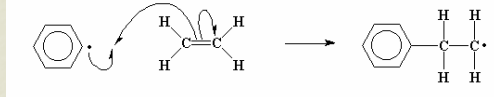


29

Phương pháp trùng hợp

Phản ứng trùng hợp gốc tự do của ethylene

Khơi mào

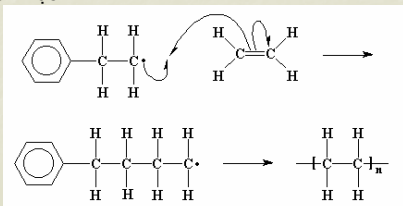


30

Phương pháp trùng hợp

Phản ứng trùng hợp gốc tự do của ethylene

Phát triển mạch

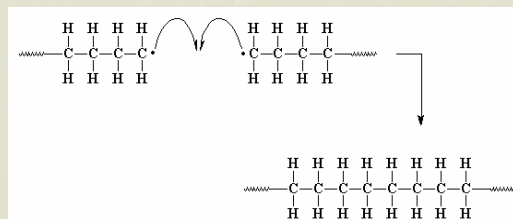


31

Phương pháp trùng hợp

Phản ứng trùng hợp gốc tự do của ethylene

Ngắt mạch

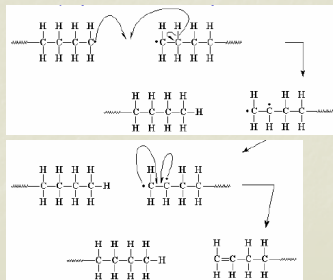


32

Phương pháp trùng hợp

Phản ứng trùng hợp gốc tự do của ethylene

Ngắt mạch



33

Phương pháp trùng hợp

Các monomer điển hình

Monomer	Chemical Structure	Monomer	Chemical Structure
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Vinylidene chloride	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
Tetrafluoroethylene	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Vinyl acetate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
Butadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Acrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$
Isoprene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	Acrylic acid	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
Chloroprene	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Methyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
Styrene	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Methyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
Vinyl chloride	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$		

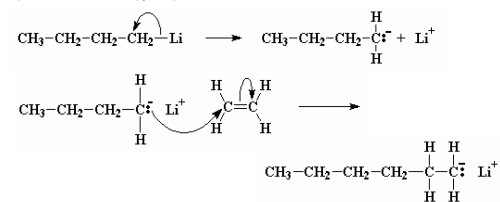
34

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp anion

Chất khơi mào: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$
butyl lithium

Quá trình thành lập một carbanion:

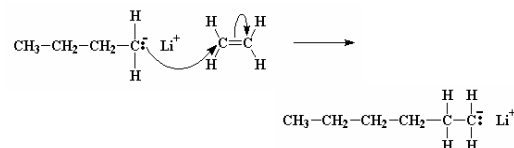


35

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp anion

Giai đoạn khơi mào:

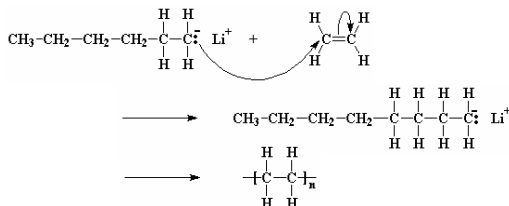


36

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp anion

Giai đoạn phát triển mạch:



Không có cơ chế ngắt mạch kết hợp. LIVING POLYMER!!!

37

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp anion

Không có cơ chế ngắt mạch kết hợp. LIVING POLYMER!!!

Tuy nhiên...



Trong dung môi "protic", có thể có sự truyền mạch sang dung môi

38

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp anion

Các monomer điển hình:

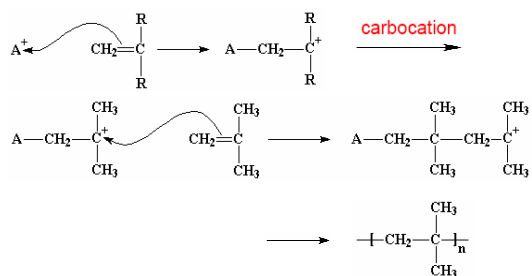
Các monomer với các nhóm rút điện tử có thể ổn định carbanion

Monomer	Chemical Structure
Butadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Styrene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
Acrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
Methyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
Ethylene oxide	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ (cyclic)
Tetrahydrofuran	(cyclic)
Caprolactam	(cyclic)

39

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

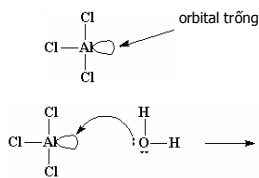


40

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

Với chất khơi mào Aluminum trichloride



Sự hình thành phức $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$

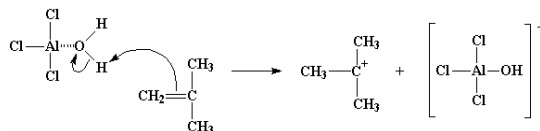
41

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

Quá trình trùng hợp cation của isobutylene

Giai đoạn khơi mào



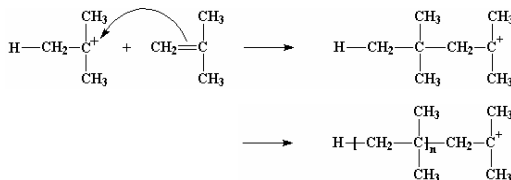
42

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

Quá trình trùng hợp cation của isobutylene

Giai đoạn phát triển mạch



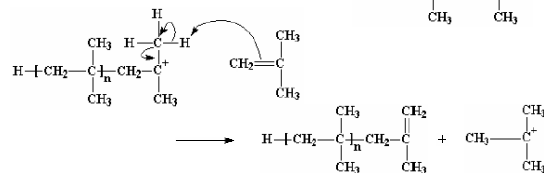
43

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

Ngắt mạch trong trùng hợp cation

Truyền mạch sang monomer



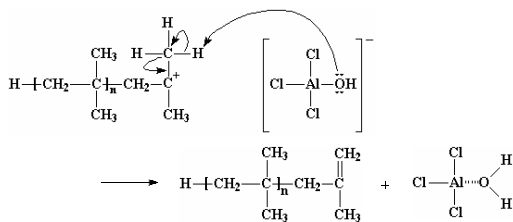
44

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

Ngắt mạch trong trùng hợp cation

Truyền mạch sang chất khơi mào



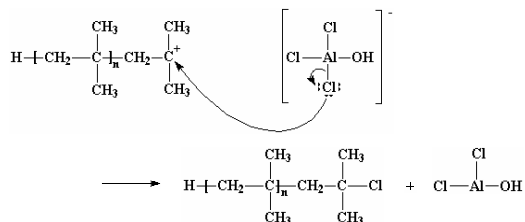
45

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

Ngắt mạch trong trùng hợp cation

Ngắt mạch



46

Phương pháp trùng hợp

Trùng hợp cation

Các monomer điển hình:

Các monomer với các nhóm cho điện tử có thể ổn định carbocation

Monomer	Chemical Structure
Isobutylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Vinyl methyl ether	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
Styrene	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

47

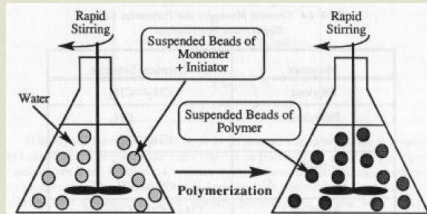
Công nghệ trùng hợp

- Trùng hợp đồng thể:
 - Trùng hợp khối: PMMA, PS ...
 - Trùng hợp dung dịch: PVAc, Acrylat ...
- Trùng hợp dị thể:
 - Trùng hợp nhũ tương: SBR, PVC ...
 - Trùng hợp huyền phù: PS, PMMA, PVC, PAN ...

48

Công nghệ trùng hợp

Trùng hợp huyền phù

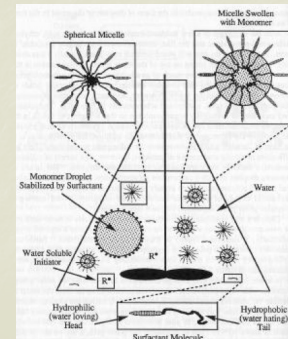


Monomer và chất khơi mào không tan trong nước
Cỡ hạt – 5 micron
Cần khuấy để tránh kết tụ

49

Công nghệ trùng hợp

Trùng hợp nhũ tương



50

Phương pháp trùng ngưng

Step growth polymerization

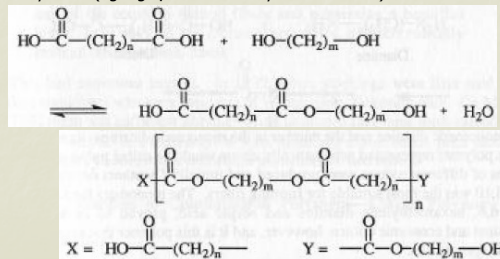
- Kết hợp một số lớn phân tử kèm theo sự tách ra của các chất thấp phân tử như nước, NH₃, rượu, HCl ...
- Phản ứng trùng hợp là phản ứng giữa các nhóm chức ...
- Phản ứng trùng ngưng là phản ứng cân bằng.

51

Phương pháp trùng ngưng

Vài polymer...

Polyesters (ngưng tụ acid dicarboxylic và dialcohol)

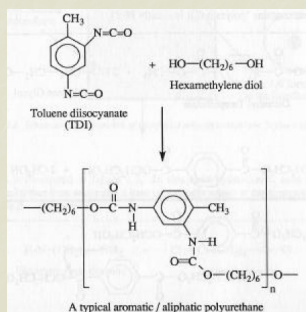


52

Phương pháp trùng ngưng

Vài polymer...

Polyurethanes
(cộng diisocyanates
và dialcohols)

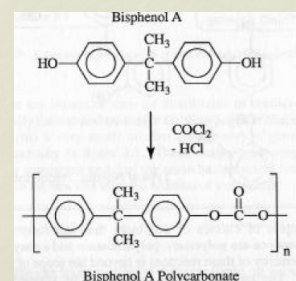


53

Phương pháp trùng ngưng

Vài polymer...

Polycarbonates

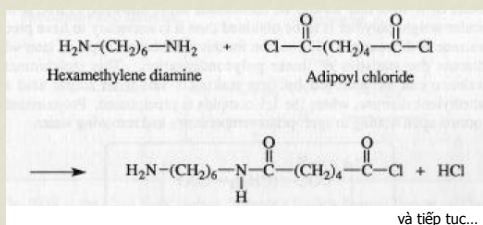


54

Phương pháp trùng ngưng

Vài polymer...

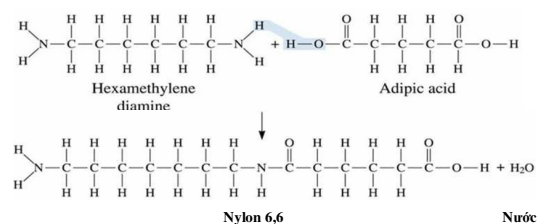
Nylon 6,6



55

Phương pháp trùng ngưng

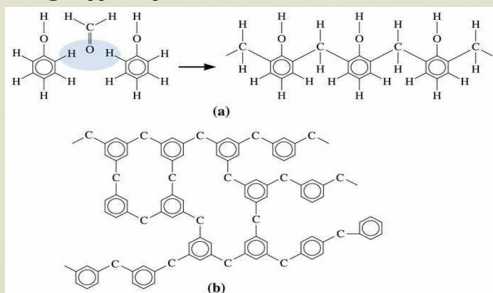
Tổng hợp Nylon 6,6



56

Phương pháp trùng ngưng

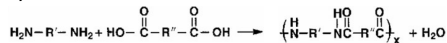
Tổng hợp nhựa PF



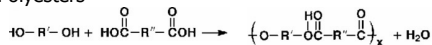
57

Phương pháp trùng ngưng

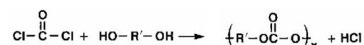
Polyamides



Polyesters



Polycarbonates



58

Công nghệ trùng ngưng

- Trùng ngưng khối nóng chảy
- Trùng ngưng trong dung dịch
- Trùng ngưng trên bề mặt phân pha lỏng
- Trùng ngưng pha rắn

59

Phản ứng biến đổi hóa học

- Phản ứng polymer tương tự: CA, CAB, PVA
 - Phản ứng từng mắt xích phân tử
 - Sản phẩm không đồng nhất
- Phản ứng đại phân tử: Pứ lưu hoá cao su
 - Đại phân tử tham gia như một đơn vị tác chất
 - P. ứng chỉ xảy ra ở vài tâm hoạt động của phân tử
 - Sản phẩm có cấu trúc mạng lưới 2D hay 3D

60

Trộn hợp polymer

- Là phương pháp nhanh nhất để có một polymer mới, đáp ứng nhanh yêu cầu thị trường.
- Bằng cách chọn lựa thích hợp một vật liệu polymer mới có tính năng tốt từ các polymer thành phần.
 - Trộn hợp PS và PPO cho sản phẩm dễ chảy, dễ gia công, có cơ tính cao, chống cháy, khó phân hủy

61

Công nghệ trộn hợp

- Trộn hợp ở trạng thái nóng chảy
 - Dễ thực hiện
 - Có khả năng xảy ra các phản ứng cắt mạch
 - Quá trình chậm
- Trộn hợp ở trạng thái dung dịch
 - Khó chọn dung môi thích hợp cho cả 2 polymer

62

Công nghệ trộn hợp

- Trộn hợp ở dạng latex
 - Sử dụng nhiều phụ gia
- KT xuyên mạng
 - CN phức tạp

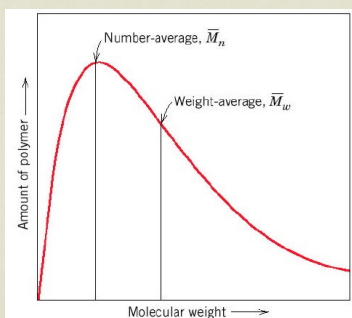
63

Một số polymer trộn hợp

Polyblend	Tên thương mại	Nhà sản xuất
PPO/PS	Noryl	GE Plastics
Nylon/ABS	Triax 1000	Monsanto
PPO/Nylon	Noryl GTX	GE Plastics
PC/PBT	Xenoy	GE Plastics
PET/PBT	Valox	GE Plastics
PC/PET	Makrolend	Mobay
Nylon/PE	Selar RB	Du Pont

64

Khối lượng phân tử trung bình



65

Độ phân tán khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử trung bình số
$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Khối lượng phân tử trung bình khối
$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$W_i = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i}$$

Độ phân tán (Chỉ số phân tán)
$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

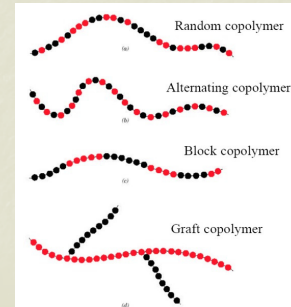
66

Thuật ngữ (tt)

- Homopolymer: polymer tạo bởi một loại đơn vị cấu trúc
- Copolymer: polymer tạo bởi 2 loại đơn vị cấu trúc
 - Copolymer khối
 - Copolymer ghép
 - Copolymer cấu trúc tuần hoàn
 - Copolymer cấu trúc ngẫu nhiên
- Heteropolymer: polymer tạo bởi nhiều loại đơn vị cấu trúc

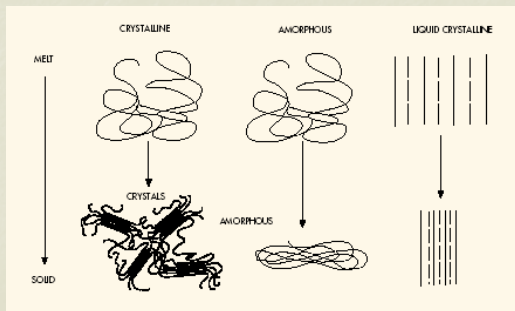
67

Copolymer



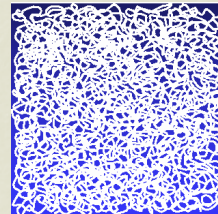
68

Polymer tinh thể, vô định hình

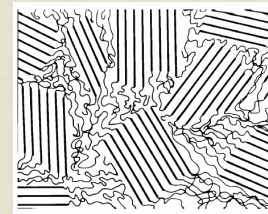


69

Polymer tinh thể, vô định hình



Polymer vô định hình



Polymer bán tinh thể

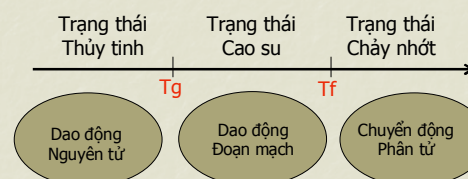
70

Trạng thái vật lý đặc trưng

- Trạng thái pha cơ bản của Pol vô định hình
 - Trạng thái thủy tinh
 - Trạng thái cao su (mềm cao)
 - Trạng thái chảy nhớt
- Trạng thái pha cơ bản của Pol kết tinh
 - Trạng thái kết tinh
 - Trạng thái nóng chảy

71

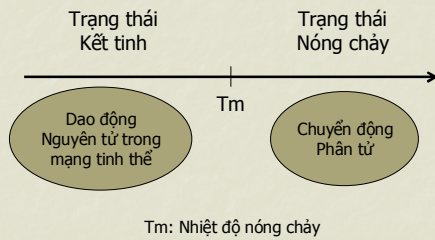
Trạng thái pha của Pol VĐH



Tg : Nhiệt độ chuyển thủy tinh
Tf : Nhiệt độ chảy nhớt

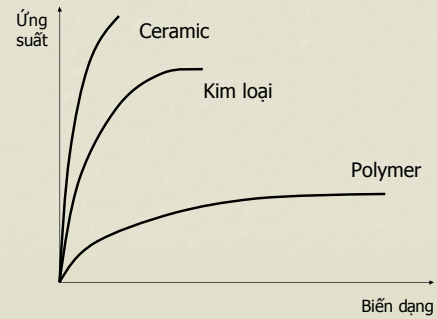
72

Trạng thái pha của Pol tinh thể



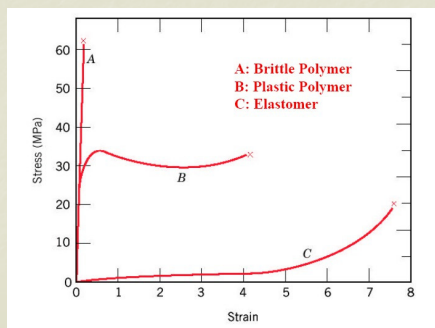
73

Đường cong biến dạng



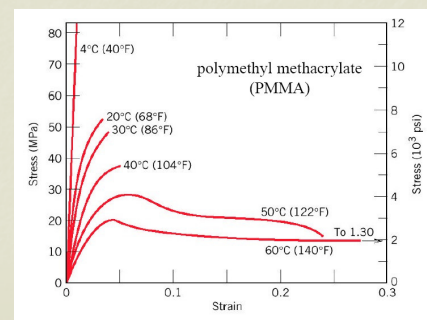
74

Tính chất vật lý đặc trưng



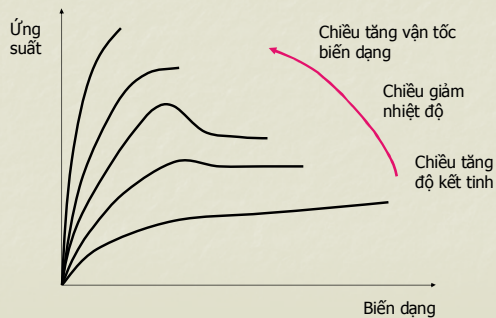
75

Ảnh hưởng của nhiệt độ



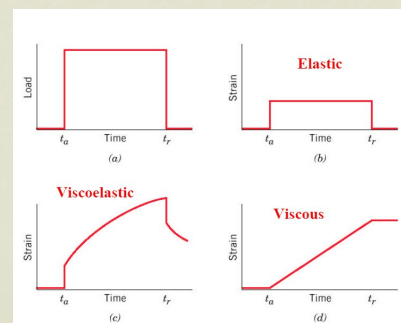
76

Yếu tố ảnh hưởng dạng đường cong biến dạng



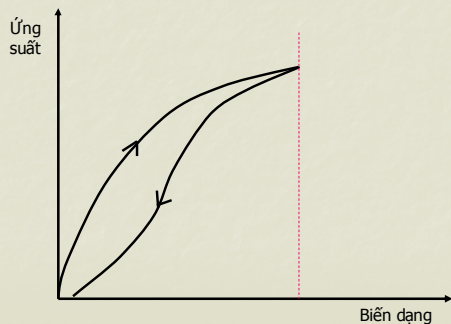
77

Tính chất đàn nhớt của polymer



78

Hiện tượng đàn hồi



79

Các phương pháp gia công

- Phương pháp đúc ép
 - Phù hợp cho gia công nhựa nhiệt rắn, cao su
 - Sản phẩm được định hình theo 3 chiều
 - Tạo hình vật liệu ở trạng thái chảy nhớt
 - Thiết bị gia công gồm máy ép và khuôn

80

Các phương pháp gia công

- Phương pháp đúc ép



81

Các phương pháp gia công

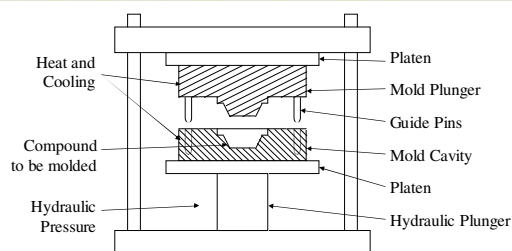
- Phương pháp đúc ép



82

Các phương pháp gia công

- Phương pháp đúc ép



83

Các phương pháp gia công

- Phương pháp đùn
 - Thường sử dụng cho nhựa nhiệt dẻo, cao su
 - Chế tạo sản phẩm dạng thanh hình. Được định hình theo 2 chiều
 - Thiết bị gia công gồm:
 - Máy đùn
 - Đầu tạo hình
 - Hệ thống xử lý phôi đùn

84

Các phương pháp gia công

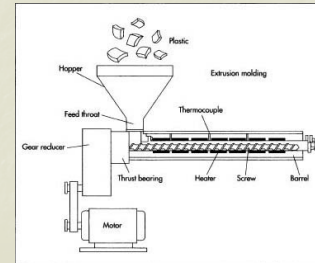
■ Phương pháp đùn



85

Các phương pháp gia công

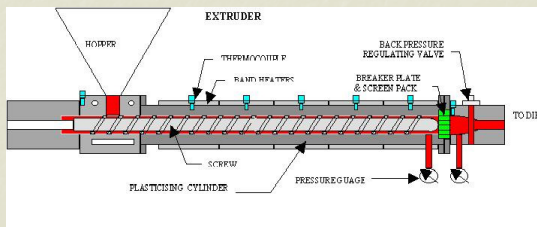
■ Phương pháp đùn



86

Các phương pháp gia công

■ Phương pháp đùn



87

Các phương pháp gia công

■ Phương pháp đùn



88

Các phương pháp gia công

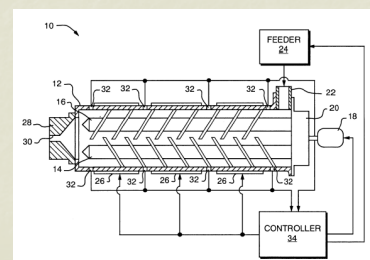
■ Phương pháp đùn



89

Các phương pháp gia công

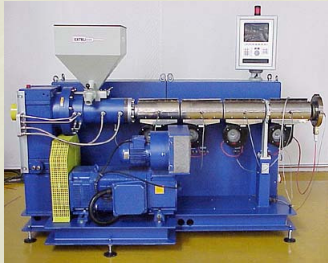
■ Phương pháp đùn



90

Các phương pháp gia công

■ Phương pháp đùn



91

Các phương pháp gia công

■ Phương pháp ép phun

- Thích hợp cho gia công nhựa nhiệt dẻo
- Sản phẩm được định hình chính xác theo 3 chiều
- Năng suất cao
- Thiết bị gia công gồm máy ép phun và khuôn đúc

92

Các phương pháp gia công

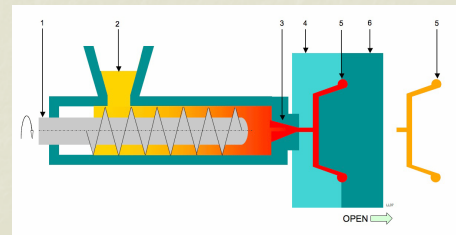
■ Phương pháp ép phun



93

Các phương pháp gia công

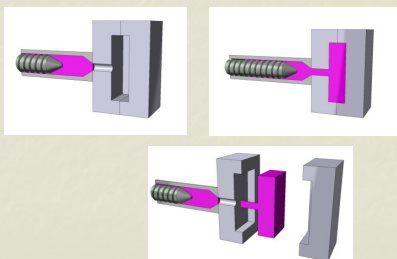
■ Phương pháp ép phun



94

Các phương pháp gia công

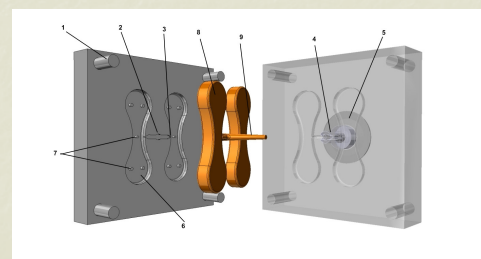
■ Phương pháp ép phun



95

Các phương pháp gia công

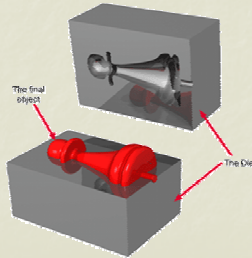
■ Phương pháp ép phun



96

Các phương pháp gia công

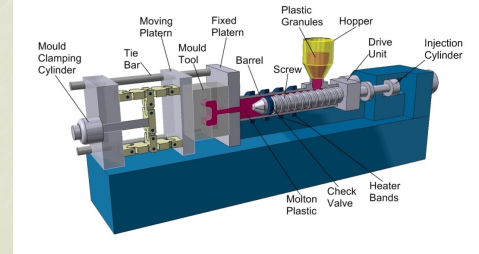
■ Phương pháp ép phun



97

Các phương pháp gia công

■ Phương pháp ép phun



98

Các phương pháp gia công

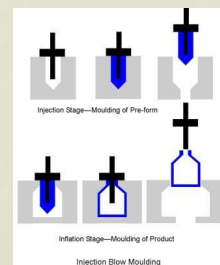
■ Phương pháp ép phun



99

Các phương pháp gia công

■ Phương pháp ép phun thổi



100