

Chương 6

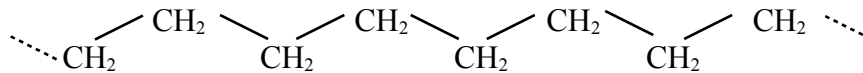
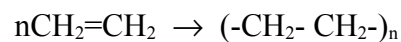
Cơ sở hoá lý các hợp chất cao phân tử

6.1. Sự mềm dẻo của mạch polyme

Một vật liệu dù rắn như thế nào, nhưng khi tỷ lệ giữa chiều dài và chiều ngang rất lớn thì có khả năng uốn gấp lớn, thể hiện sự uyển chuyển, nghĩa là thể hiện tính mềm dẻo của mình. Polyme là vật liệu mà cấu tạo phân tử của nó gồm hàng nghìn, hàng vạn nguyên tử (nhóm nguyên tử) hợp thành, có kích thước chiều dài lớn hơn rất nhiều kích thước chiều ngang, vì vậy thể hiện tính mềm dẻo rất cao.

Khái niệm về tính mềm dẻo là khái niệm đầu tiên và cơ bản nhất cho phép giải thích các tính chất hoá lý khác thường của polyme.

Ví dụ: Phân tử polyetylen mạch thẳng được cấu tạo bởi các mắt xích cơ sở (-CH₂-CH₂-) được sắp xếp như sau :



Nếu khối lượng phân tử trung bình của polyetylen đạt giá trị $10^4 - 10^5$ thì số mắt xích cơ sở (n) có giá trị trong khoảng $4 \cdot 10^2 \div 4 \cdot 10^3$. Một phân tử có kích thước chiều dài lớn hơn rất nhiều so với chiều ngang như vậy thì do sự chuyển động nhiệt nội phân tử mà phân tử đó sẽ bị uốn cong thành nhiều hình dạng khác nhau, nghĩa là thể hiện tính mềm dẻo.

Trong mạch polyme, liên kết C - C không cản trở phần này của phân tử quay đối với phần kia xung quanh phương của liên kết là phương của trục quay. Nhờ có sự thay đổi hình dạng của các đại phân tử hydrocacbon mà một số polyme mạch thẳng có thể thực hiện sự uyển chuyển của mình bằng cách quay các phần riêng lẻ của các nguyên tử xung quanh phương kết hợp của các liên kết hoá học. Sự quay của các nguyên tử theo phương liên kết được gọi là sự nội quay.

Như vậy tính mềm dẻo của mạch polyme về bản chất chính là sự nội quay của phân tử. Vì vậy trước khi xét các tính chất của sự mềm dẻo của polyme chúng ta hãy tìm hiểu về sự nội quay phân tử.

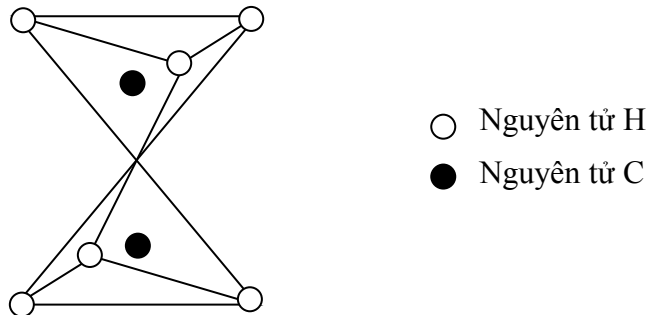
6.1.1. Sự nội quay phân tử

Trong mỗi mắt xích cơ sở của mạch polyme, ngoài các nguyên tử tạo nên mạch chính (mạch dài) còn có các nguyên tử hay nhóm nguyên tử tạo nên mạch nhánh (mạch ngang) thường là nguyên tử hydro hay các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử thay thế cho nguyên tử hydro. Vì thế khi liên kết C - C của mạch chính quay tương đối thì khoảng cách giữa các nguyên tử ở mạch nhánh bị thay đổi. Mà năng lượng tương tác tương hỗ giữa các nguyên tử hay nhóm nguyên tử phụ thuộc vào khoảng cách của chúng, nên khi sự nội quay xảy ra thì năng lượng của phân tử bị thay đổi. Nghĩa là muốn sự nội quay xảy ra cần cung cấp năng lượng, năng lượng cần cung cấp có giá trị phụ thuộc vào vị trí tương đối của các nguyên tử trong phân tử. Nếu năng lượng cần cung cấp càng lớn thì sự nội quay càng khó xảy ra và phân tử càng ít thể hiện tính mềm dẻo.

Để hiểu rõ hơn sự nội quay của phân tử polyme, trước hết ta xét sự nội quay của phân tử etan và các dẫn xuất của nó rồi từ đó suy ra sự nội quay của phân tử polyme.

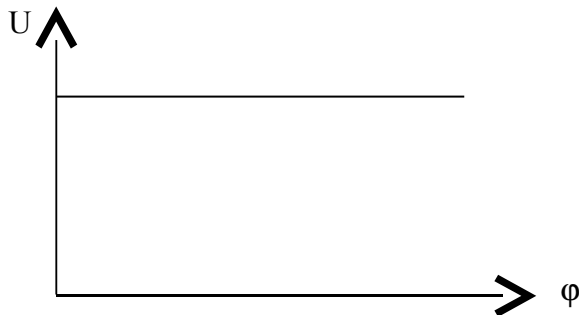
1. Sự nội quay của phân tử etan

Trong phân tử etan (C_2H_6), hai nguyên tử cacbon liên kết với nhau và với các nguyên tử hydro bằng liên kết cộng hoá trị, tạo thành 2 hình tứ diện, góc hoá trị tạo nên bởi các liên kết bằng $109^{\circ}28'$ và có mô hình cấu tạo như sau :



Hình 6.1. Mô hình cấu tạo của phân tử etan

Trước đây Van't Hoff giả thiết rằng giữa các nguyên tử không trực tiếp liên kết hoá học với nhau thì không có sự tương tác, nghĩa là vị trí không gian của chúng (được đặc trưng bởi góc quay φ) hoàn toàn không ảnh hưởng đến thế năng tương tác (U) của phân tử, $U = \text{const}$ (hình 6.2). Khi đó hai hình tứ diện của phân tử etan có thể quay tự do xung quanh liên kết C - C và sự quay như vậy được gọi là sự nội quay tự do. Đây là trường hợp lý tưởng.



Hình 6.2. Sự phụ thuộc của thế năng tương tác U vào góc quay φ trong trường hợp lý tưởng

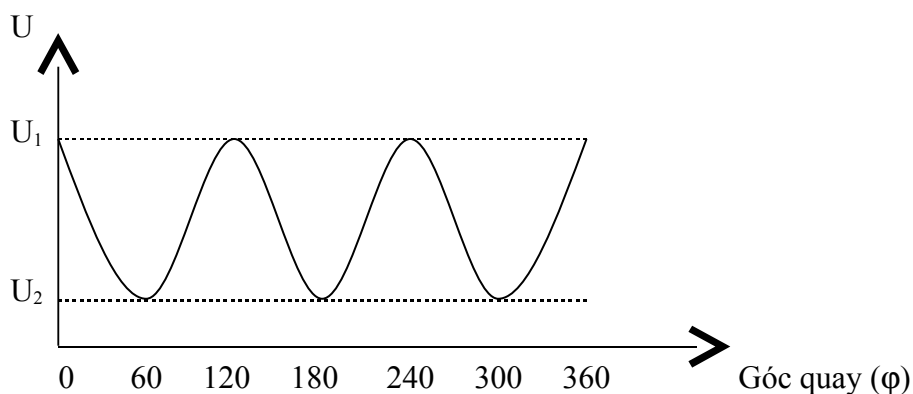
Nhưng thực tế thì giữa các nguyên tử không liên kết hoá học với nhau vẫn có sự tương tác tương hỗ. Bản thân các lực tương tác giữa các nguyên tử có thể khác nhau, tùy thuộc vào cấu tạo nguyên tử trong đó có các loại tương tác như: tương tác ion, tương tác định hướng, tương tác biến dạng, tương tác hydro...

Phân tử ở trạng thái chuyển động, hình thức chuyển động có thể là sự dao động của các nguyên tử xung quanh trung tâm cân bằng hay sự quay của các nhóm nguyên tử xung quanh liên kết hoá trị... Do sự chuyển động nhiệt mà vị trí không gian của các nguyên tử luôn luôn thay đổi, thế năng ở mỗi vị trí không gian của nguyên tử không bằng nhau do sự tương tác tương hỗ của nguyên tử không liên kết hoá học với nhau.

Xét phân tử etan ta thấy: do sự quay của hai nhóm $-CH_3$ xung quanh liên kết hoá trị C - C nên thế năng của phân tử luôn luôn thay đổi. Nếu mô tả sự phụ thuộc của thế năng vào góc quay bằng hàm $U = f(\varphi)$ (φ : góc quay) ta được kết quả sau

Bảng 6.1. Sự tương quan giữa góc quay, cấu hình và thế năng của phân tử etan.

Góc quay φ	Cấu hình	Thế năng U
0		U_1 lớn nhất, vì các nguyên tử -H ở gần nhau nhất nên lực tương tác tương hỗ lớn.
60		$U_2 < U_1$, vì các nguyên tử -H ở xa nhau hơn nên lực tương tác tương hỗ yếu hơn.
120		$U_3 = U_1$
180		$U_4 = U_2$
240		$U_5 = U_1$
300		$U_6 = U_2$
360		$U_7 = U_1$



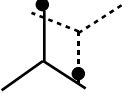
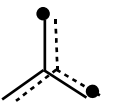
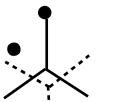
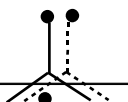
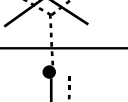
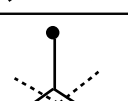

Hình 6.3. Sự biến thiên thế năng của phân tử etan vào góc quay

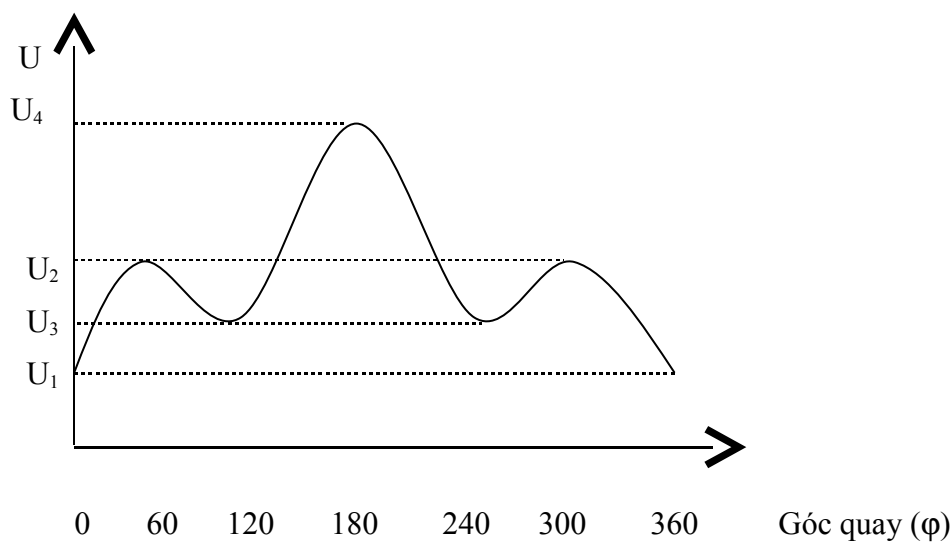
Giá trị $U_0 = U_{\max} - U_{\min}$ (đối với trường hợp của etan thì $U_0 = U_1 - U_2$) được gọi là năng lượng hoạt hoá của sự quay hay hàng rào thế năng của sự quay. Nếu giá trị U_0 càng bé thì sự nội quay càng dễ xảy ra và ngược lại.

2. Sự nội quay của phân tử dicloetan $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$

Sự nội quay của dicloetan tương tự như trường hợp của phân tử etan, nhưng chú ý đối với phân tử dicloetan thì tương tác tương hỗ giữa 2 nguyên tử clo là lớn hơn. Ta có các kết quả như sau:

Bảng 6.2. Sự tương quan giữa góc quay, cấu hình và thế năng của phân tử dicloetan.

Góc quay φ	Cấu hình	Thế năng U
0		U_1 bé nhất, vì các nguyên tử không liên kết ở xa nhau nhất nên lực tương tác tương hỗ kém nhất.
60		$U_2 > U_1$, vì các nguyên tử ở gần nhau hơn trường hợp 1.
120		$U_1 < U_3 < U_2$, vì khoảng cách giữa các nguyên tử như trường hợp 1, nhưng 2 nguyên tử clo ở gần nhau hơn
180		U_4 lớn nhất, vì các nguyên tử cùng loại ở gần nhau nhất
240		$U_5 = U_3$
300		$U_6 = U_2$
360		$U_7 = U_1$

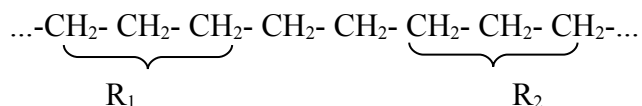


Hình 6.3. Sự biến thiên thế năng của phân tử dicloetan vào góc quay

Thực nghiệm đã chứng minh rằng: đồng phân của phân tử dicloetan ở nhiệt độ xác định bền hơn đồng phân của phân tử etan. Sự chuyển từ đồng phân quay này đến đồng phân

quay khác đòi hỏi tiêu tốn một năng lượng nhất định gọi là năng lượng hoạt hoá hay hàng rào thế năng của sự quay. Nguồn năng lượng này có thể là nhiệt năng hay lực tác động cơ học nào đó lên hệ. Kết quả tính toán cho thấy năng lượng hoạt hoá của phân tử etan bằng 2,75 kcal/mol ở nhiệt độ phòng (20°C), phân tử etan dễ đạt tới mức năng lượng này, do đó sự nội quay phân tử etan tương đối tự do.

Có thể xét sự nội quay phân tử của polyme tương tự sự nội quay của phân tử etan. Ví dụ đối với polyetylen. Ta có thể xem đại phân tử polyetylen như là một dẫn xuất của etan :



Tuy nhiên trong trường hợp này sự nội quay của đại phân tử polyme phức tạp hơn, vì 2 nhóm R₁, R₂ là những mạch dài và phức tạp, nên tương tác tương hỗ giữa chúng rõ ràng là đa dạng hơn.

6.1.2. Sự mềm dẻo của mạch polyme

1. Sự mềm dẻo nhiệt động học

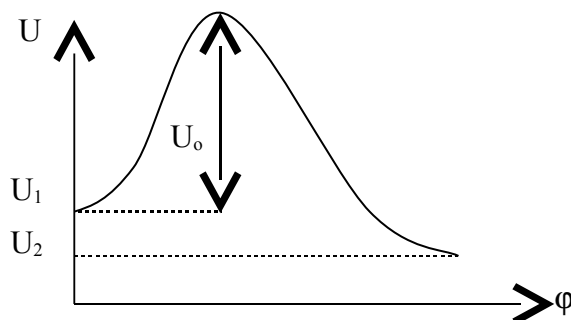
Giả sử ở vị trí 1, thế năng của phân tử là U₁, khi chuyển sang vị trí 2, thế năng của phân tử là U₂. Biến thiên năng lượng khi hệ chuyển từ vị trí 1 sang vị trí 2 là :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Đại lượng ΔU đặc trưng cho sự mềm dẻo nhiệt động học. Nó cho biết khả năng của phân tử có thể thực hiện được sự chuyển hoá hình dạng hay không (ý nghĩa của ΔU ở đây giống ý nghĩa của đại lượng biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt ΔG khi xem xét khả năng của một phản ứng hoá học). Nếu $\Delta U < 0$ thì sự chuyển hoá hình dạng của phân tử có thể xảy ra, nghĩa là polyme có khả năng thể hiện tính mềm dẻo.

2. Sự mềm dẻo động học

Khi đã thoả mãn điều kiện mềm dẻo nhiệt động học $\Delta U < 0$, nghĩa là polyme có khả năng thể hiện sự mềm dẻo, nhưng tốc độ của sự chuyển hoá hình dạng lại phụ thuộc vào đại lượng $U_0 = U_{\max} - U_{\min}$. U_0 đặc trưng cho sự mềm dẻo động học. Nó cho biết tốc độ của quá trình chuyển hoá hình dạng (tương tự giá trị năng lượng hoạt hoá E_a trong phản ứng hoá học). Nếu giá trị U_0 càng lớn thì tốc độ chuyển hoá hình dạng càng chậm, polyme càng ít thể hiện tính mềm dẻo.



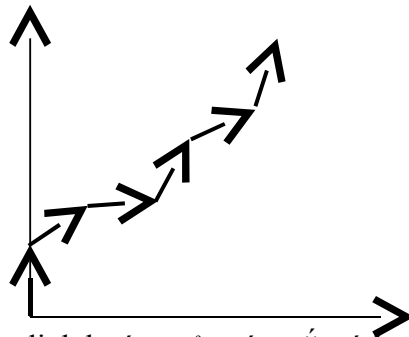
Hình 6.4. Năng lượng hoạt hoá của sự nội quay phân tử polyme

Để làm rõ khả năng chuyển hoá hình dạng (hay khả năng thể hiện tính mềm dẻo) của polyme, Gut và Mak đưa ra khái niệm "Cấu dạng" để mô tả vị trí không gian của các nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) trong phân tử.

Cấu dạng là vị trí không gian của nguyên tử hay nhóm nguyên tử có mức năng lượng khá cao, do sự nội quay gây nên dưới tác dụng của ngoại lực như nhiệt năng, cơ năng... Cấu dạng thực ra là xác suất phân bố của các nguyên tử (nhóm nguyên tử) trong phân tử do sự chuyển động nhiệt của phân tử gây nên. Khác với cấu hình là vị trí không gian cố định của các nguyên tử (nhóm nguyên tử) trong phân tử, ví dụ cấu hình cis, trans, cấu hình isotactic, syndiotactic. Cấu hình phân tử chỉ thay đổi khi tác động lên hệ một năng lượng đủ để bẻ gãy liên kết hoá học của phân tử.

Đối với đại phân tử của polyetylen, ta thấy rằng các nhóm $-CH_2-$ của phân tử luôn luôn quay xung quanh trục liên kết C-C. Giả thiết rằng sự nội quay xảy ra hoàn toàn tự do có nghĩa là các góc hoá trị không cố định. Vì các góc hoá trị không cố định nên các mắt xích có thể ở bất kỳ vị trí không gian nào, không phụ thuộc vào các mắt xích bên cạnh. Nói cách khác số cấu dạng của phân tử đạt tới cực đại. Mạch phân tử như vậy thể hiện độ mềm dẻo tối đa.

Trong thực tế do có sự tương tác tương hỗ mà góc hoá trị bị biến dạng trong quá trình quay. Xét mạch polyetylen. Nếu qui ước mắt xích đầu tiên định hướng theo trục tung, thì mắt xích thứ hai sẽ định hướng xung quanh một hình nón làm với trục của mắt xích thứ nhất một góc $109^{\circ}28'$, và mắt xích thứ ba tương tự sẽ định hướng xung quanh một hình nón làm với trục của mắt xích thứ hai một góc $109^{\circ}28'$, sự định hướng của các mắt xích tiếp theo là tương tự.



Hình 6.5. Sự định hướng của các mắt xích trong polyme

Như vậy hướng trục quay của mắt xích thứ hai còn phụ thuộc nhiều vào hướng của mắt xích thứ nhất, hướng của mắt xích thứ ba lại phụ thuộc vào hướng của mắt xích thứ hai nhưng phụ thuộc ít hơn vào hướng mắt xích thứ nhất... Cứ suy luận như vậy, thì sẽ đến một mắt xích nào đó mà hướng trục quay của nó không còn phụ thuộc vào hướng của mắt xích đầu tiên nữa. Một chuỗi mắt xích có tính chất như vậy được gọi là Đoạn mạch.

Như vậy đoạn mạch là đại lượng bao gồm một số mắt xích, mà định hướng sự nội quay của mắt xích cuối cùng không phụ thuộc vào hướng quay của mắt xích đầu tiên. Số mắt xích trong mỗi đoạn mạch càng ít thì mạch biểu hiện tính mềm dẻo càng cao. Trong các trường hợp giới hạn, khi kích thước đoạn mạch bằng kích thước một mắt xích thì mạch polyme có độ mềm dẻo lý tưởng, ngược lại nếu kích thước đoạn mạch bằng kích thước của mạch polyme thì polyme không thể hiện tính mềm dẻo hay có độ cứng lớn nhất. Trong trường hợp này, mạch duỗi thẳng, số cấu dạng bằng 1. Vì vậy có thể nói : "Đoạn mạch là thước đo sự mềm dẻo của mạch polyme".

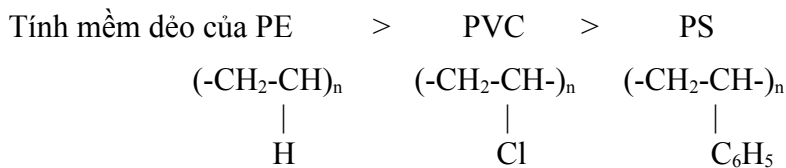
Giá trị đoạn mạch chỉ là giá trị tương đương, được hình dung ra để giải thích bản chất mềm dẻo của mạch polyme. Giá trị đoạn mạch phụ thuộc vào bản chất của polyme, vào môi trường, nguồn nhiệt năng cung cấp cho hệ, trường lực tác dụng lên hệ.

6.2. các yếu tố ảnh hưởng đến sự mềm dẻo của mạch polyme

6.2.1. Kích thước và độ phân cực của nhóm thế

Xét các polyme được tổng hợp từ monome dạng vinyl $\text{CH}_2=\text{CHX}$. Nếu nhóm thế $-\text{X}$ có kích thước càng lớn và càng phân cực thì sự tương tác tương hỗ giữa chúng càng lớn, do đó sẽ làm giảm tính mềm dẻo của mạch polyme.

Nếu sánh tính mềm dẻo của polyetylen (PE), polystyren (PS) và polyvinylclorua (PVC), thì tính mềm dẻo được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau:



6.2.2. Nhiệt độ

Nhiệt độ càng cao thì polyme càng thể hiện tính mềm dẻo rõ hơn, bởi vì khi đó sự nội quay có điều kiện xảy ra dễ dàng hơn. Các nguyên tử, nhóm nguyên tử được cung cấp năng lượng để thắng lực tương tác tương hỗ, vượt qua hàng rào thế năng để thực hiện sự nội quay và do đó thể hiện tính mềm dẻo của mạch polyme.

6.2.3. Mật độ mạng lưới không gian

Đối với polyme có cấu trúc mạng lưới nếu mật độ mạng lưới không gian (số các liên kết cầu nối giữa các mạch) càng lớn thì polyme càng kém mềm dẻo. Sở dĩ như vậy là vì giữa các nguyên tử, nhóm nguyên tử trong mạch bây giờ được tăng cường các liên kết với nhau và điều này hạn chế sự nội quay của phân tử nghĩa là làm giảm tính mềm dẻo của mạch polyme.

Khi lưu hoá cao su thiên nhiên, nếu hàm lượng lưu huỳnh (S) từ 1 - 3% thì cao su lưu hoá có tính đàn hồi tốt, nhưng nếu càng tăng hàm lượng S thì sự mềm dẻo sẽ giảm. Khi hàm lượng $S > 30\%$ thì cao su lưu hoá không thể hiện tính mềm dẻo mà trở nên cứng, giòn.

Như vậy đoạn mạch là đại lượng bao gồm một số mắt xích, mà định hướng sự nội quay của mắt xích cuối cùng không phụ thuộc vào hướng quay của mắt xích đầu tiên. Số mắt xích trong mỗi đoạn mạch càng ít thì mạch biểu hiện tính mềm dẻo càng cao. Trong các trường hợp giới hạn, khi kích thước đoạn mạch bằng kích thước một mắt xích thì mạch polyme có độ mềm dẻo lý tưởng, ngược lại nếu kích thước đoạn mạch bằng kích thước của mạch polyme thì polyme không thể hiện tính mềm dẻo hay có độ cứng lớn nhất. Trong trường hợp này, mạch duỗi thẳng, số cấu dạng bằng 1. Vì vậy có thể nói: "Đoạn mạch là thước đo sự mềm dẻo của mạch polyme".

6.3. Đường cong cơ nhiệt của polyme vô định hình

6.3.1. Đường cong cơ nhiệt

Nếu tác dụng lên vật thể một lực kéo f không đổi ($f = \text{const}$) với tốc độ lực tác dụng không đổi trong khoảng nhiệt độ nhất định thì vật thể sẽ bị thay đổi hình dạng, người ta gọi vật bị biến dạng.

$$\text{Độ biến dạng } (\varepsilon) \text{ được xác định theo biểu thức: } \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

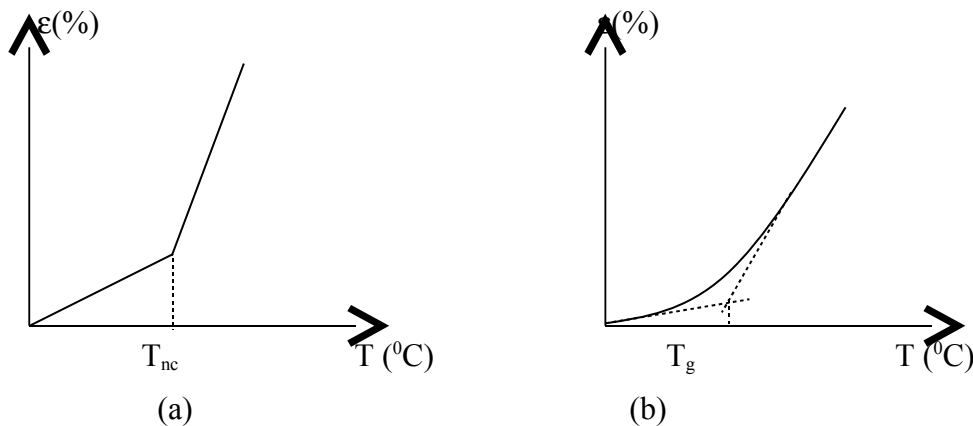
với l_0 , l là chiều dài của vật thể trước và sau khi tác dụng lực

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ biến dạng vào nhiệt độ được gọi là đường cong cơ nhiệt.

Tùy thuộc bản chất của vật thể chịu tác dụng lực ta có các trường hợp sau:

1. Nếu vật thể là hợp chất thấp phân tử tinh thể

Đây chính là quá trình chuyển pha, vật thể chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng. Đường cong cơ nhiệt có dạng ở hình 6.6a. Quá trình chuyển pha xảy ra tại một nhiệt độ nhất định gọi là nhiệt độ nóng chảy. Quá trình chuyển pha làm cho cấu trúc của vật thể thay đổi, các thông số nhiệt động của hệ như thể tích riêng, nhiệt dung, entropi, nội năng ... thay đổi một cách đột ngột.



Hình 6.6. Đường cong cơ nhiệt của vật thể thấp phân tử

ở vùng tinh thể sự biến dạng của vật thể là thuận nghịch và tuân theo định luật Hooke :

$$\epsilon = \frac{f}{S} \cdot \frac{1}{E} = \frac{\sigma}{E}$$

với σ : ứng suất

E : môđun đàn hồi

S : tiết diện chịu tác dụng của lực f

Sau điểm nóng chảy, sự biến dạng tăng nhanh theo nhiệt độ và trở thành bất thuận nghịch. Sự biến dạng trong vùng này tuân theo định luật Newton :

$$\epsilon = \frac{1}{\eta} \sigma \cdot t$$

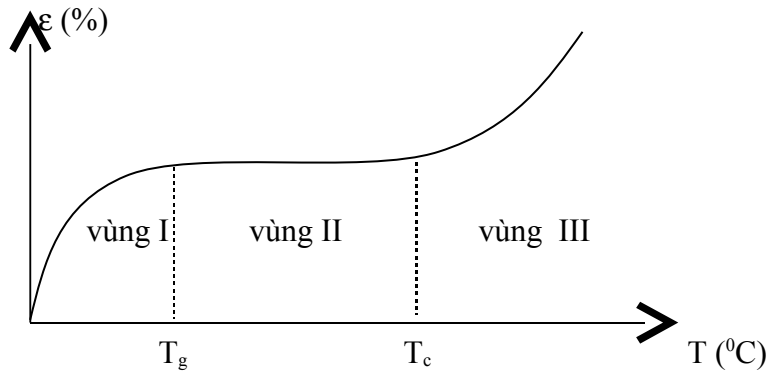
với η : độ nhớt của hệ

t : thời gian tác dụng lực

2. Nếu vật thể là hợp chất thấp phân tử vô định hình

Đây là quá trình vật thể chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái chảy (không phải là quá trình chuyển trạng). Trạng thái thủy tinh và trạng thái chảy giới hạn với nhau bởi nhiệt độ thủy tinh T_g . Nhiệt độ thủy tinh T_g thường dao động trong giới hạn 10 - 20 độ. Đại lượng độ biến dạng thay đổi đều và liên tục tương ứng với sự thay đổi độ nhớt của hệ. Như vậy, quá trình thủy tinh hoá là quá trình vật thể chuyển từ trạng thái vật lý này sang trạng thái vật lý khác nhưng hệ nằm trong trạng thái lỏng. Một số hợp chất thấp phân tử chỉ tồn tại ở trạng thái thủy tinh như nhựa thông, thủy tinh silicat... (hình 6.6b)

3. Nếu vật thể là polyme vô định hình



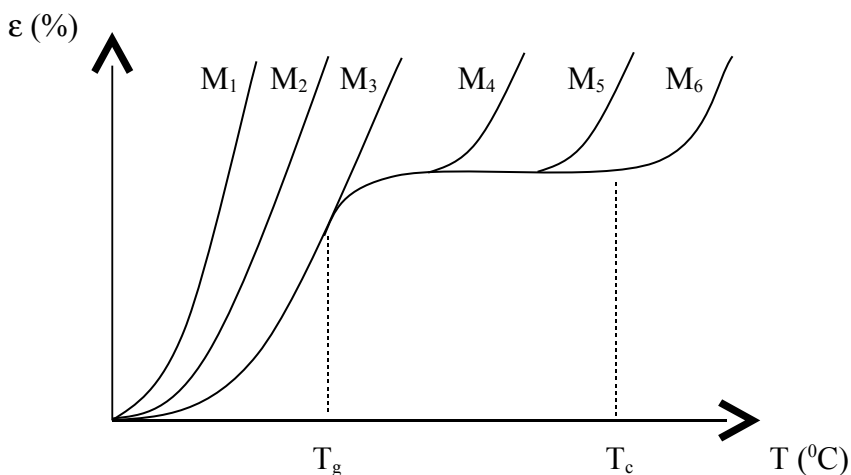
Hình 6.7. Đường cong cơ nhiệt của polyme vô định hình

Đường cong cơ nhiệt của polyme vô định hình được mô tả ở hình 6.7. Ngoài trạng thái thủy tinh và trạng thái chảy đã xét ở trên còn xuất hiện một trạng thái mới là trạng thái co giãn (đàn hồi), trạng thái đàn hồi nằm giữa trạng thái thủy tinh và trạng thái chảy. Trạng thái này chỉ biểu hiện ở các vật thể polyme có khối lượng phân tử lớn như cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp. Đặc tính của trạng thái này là có khả năng biến dạng thuận nghịch tới 10 - 15 lần trong khoảng nhiệt độ tương đối rộng với giá trị môđun đàn hồi tương tự như môđun đàn hồi của chất khí. Cần lưu ý rằng các trạng thái vật lý cơ bản của polyme vô định hình chỉ tồn tại trong tương lỏng, phụ thuộc vào nhiệt độ. Polyme vô định hình dễ dàng chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái đàn hồi và trạng thái chảy hoặc ngược lại. Do khối lượng phân tử lớn và do tính mềm dẻo của mạch polyme, hiện tượng hồi phục biểu hiện rất rõ trong quá trình biến dạng ở tất cả ba trạng thái vật lý của hệ. Thật vậy, nhiệt độ thủy tinh và nhiệt độ chảy không phải là nhiệt độ xác định, phụ thuộc vào tốc độ biến dạng và tốc độ nung nóng hay làm lạnh mà T_g và T_c có khi dao động trong khoảng 20 - 30 độ.

6.3.2. ảnh hưởng của khối lượng phân tử (KLPT) đến dạng đường cong cơ nhiệt của polyme vô định hình

Xây dựng đường cong cơ nhiệt của nhiều mẫu polyme có cùng bản chất nhưng KLPT khác nhau : $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$.

Nếu biểu diễn trên cùng một đồ thị thì ta được :



Hình 6.8. Đường cong cơ nhiệt của polyme vô định hình có KLPT khác nhau.

Phân tích các đường cong cơ nhiệt trên hình 6.8 ta thấy:

- Khi khối lượng phân tử còn thấp (ứng với các đường M_1, M_2, M_3) thì vật thể chỉ tồn tại ở hai trạng thái đó là trạng thái thủy tinh và trạng thái chảy tương tự như dạng đường cong cơ nhiệt của vật thể thấp phân tử, nghĩa là về tính chất cơ học chúng không khác gì các sản phẩm thấp phân tử. Trong trường hợp này khối lượng phân tử tăng chỉ làm tăng nhiệt độ thủy tinh T_g ($T_g[M_3] > T_g[M_2] > T_g[M_1]$).

- Khi giá trị khối lượng phân tử $\geq M_4$ thì đường cong cơ nhiệt mới bắt đầu xuất hiện trạng thái co giãn, polyme mới thể hiện tính đàn hồi. Bắt đầu từ giá trị khối lượng phân tử này (M_4) thì sự tăng khối lượng phân tử không ảnh hưởng đến nhiệt độ thủy tinh T_g mà chỉ ảnh hưởng đến nhiệt độ chảy T_c . Khối lượng phân tử càng lớn thì nhiệt độ chảy T_c càng tăng, nghĩa là vùng đàn hồi càng rộng.

Sự tăng nhiệt độ chảy khi khối lượng phân tử tăng có thể giải thích như sau: sự chảy chỉ có thể xảy ra khi có sự dịch chuyển bất thuận nghịch của phân tử theo chiều lực tác dụng. Khi khối lượng phân tử tăng thì năng lượng tương tác tương hỗ giữa các phân tử cũng tăng do đó phải tăng nhiệt độ để khắc phục năng lượng tương tác tương hỗ của phân tử còn ở trạng thái co giãn. Đơn vị chuyển động nhiệt là đoạn mạch, linh độ chuyển động nhiệt của đoạn mạch phụ thuộc vào kích thước của phân tử, do đó khi khối lượng phân tử bằng hoặc lớn hơn đoạn mạch thì mạch sẽ biểu hiện tính mềm dẻo của nó và trên đường cong cơ nhiệt xuất hiện trạng thái co giãn. Từ đó ta có thể định nghĩa: đoạn mạch là giá trị khối lượng phân tử tối thiểu để mạch polyme biểu hiện tính mềm dẻo của mình.

Một số polyme có cấu trúc đặc biệt, liên kết giữa các phân tử của mạch polyme rất bền, năng lượng tương tác tương hỗ giữa các phân tử rất lớn, vật thể không biểu hiện tính co giãn, trong trường hợp này nhiệt độ thủy tinh lớn hơn nhiệt độ phân huỷ, polyme sẽ bị phân huỷ trước khi đun nóng nó đến nhiệt độ này. Xenlulozơ là một ví dụ cho loại polyme này.

Cũng có trường hợp, nhiệt độ phân huỷ của polyme lớn hơn nhiệt độ thủy tinh nhưng lại nhỏ hơn nhiệt độ chảy. Polyme đó có thể chuyển sang trạng thái đàn hồi cao, nhưng khi đun nóng tiếp tục nó sẽ bị phân huỷ mà không chuyển sang trạng thái chảy được. Đó là trường hợp đối với các polyme mạng lưới.

Như vậy, không phải tất cả các polyme vô định hình đều có thể tồn tại ở cả 3 trạng thái và chỉ khi kích thước của mạch polyme \geq kích thước đoạn mạch thì polyme mới thể hiện tính mềm dẻo, khi đó đường cong cơ nhiệt mới xuất hiện vùng đàn hồi.

ý nghĩa của việc khảo sát đường cong cơ nhiệt:

Khảo sát sự phụ thuộc dạng đường cong cơ nhiệt vào khối lượng phân tử của polyme cho phép chúng ta :

1. Xác định khối lượng phân tử của polyme bằng phương pháp cơ nhiệt thuần túy mà không cần phải hoà tan polyme.
2. Cho biết polyme có thể tồn tại ở những trạng thái nào và ở nhiệt độ nào thì các trạng thái đó xuất hiện. Dựa trên những kết quả đó cho phép chúng ta kết luận khả năng sử dụng polyme trong điều kiện nhiệt độ và động học nào, cũng như các điều kiện khi gia công, biến tính polyme.

6.4. Sự biến dạng và hồi phục

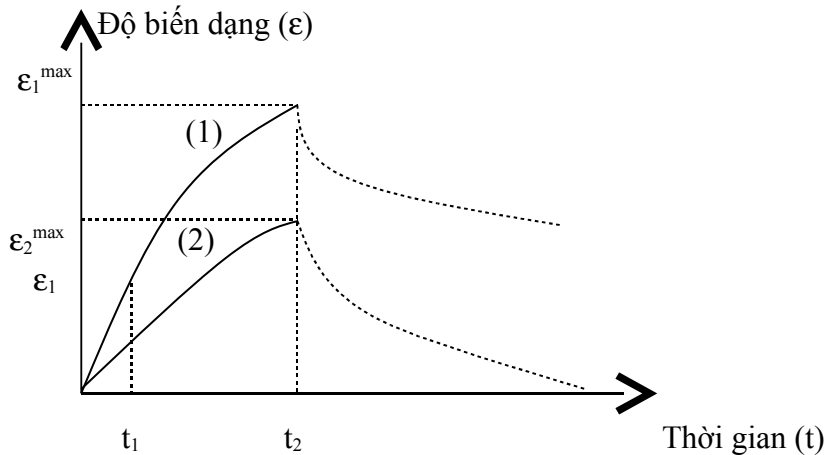
6.4.1. Đàn hồi sau lực tác dụng

Khi tác dụng lên mẫu polyme ở trạng thái cân bằng một lực f thì các quá trình tự diễn biến xảy ra trong hệ sẽ đưa hệ ra khỏi trạng thái cân bằng cũ và chuyển hệ sang trạng thái cân bằng mới. Tương ứng với lực tác dụng, phải mất một thời gian nhất định (trong nhiều trường hợp quá trình này có thể kéo dài hàng giờ, hàng ngày hoặc thậm chí hàng năm) để quá trình tự

diễn biến trên xảy ra. Vì vậy, ta không những theo dõi được trạng thái ban đầu và trạng thái cuối của hệ mà có thể theo dõi được cả quá trình trung gian.

Tiến hành thí nghiệm như sau: cố định một đầu của mẫu polyme, đầu còn lại được treo một quả cân, khi đó chiều dài của mẫu polyme sẽ tăng dần, ta nói rằng mẫu polyme đã bị biến dạng. Quá trình biến dạng xảy ra chậm và cuối cùng đạt tới một tốc độ xác định. Khi bỏ lực tác dụng, thì quá trình xảy ra ngược lại với sự biến dạng, mẫu dần dần quay lại trạng thái ban đầu với tốc độ xác định, nghĩa là có sự hồi phục của polyme sau khi thôi lực tác dụng của ngoại lực.

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của độ biến dạng tương đối của polyme vô định hình vào thời gian khi tác dụng một lực kéo căng cơ học không đổi bằng đường liền nét và sự hồi phục khi thôi lực tác dụng bằng đường đứt nét của 2 mẫu polyme: mạch thẳng và mạch khâu (cấu trúc mạng lưới) trên cùng một đồ thị, ta được :



Hình 6.9. Sự biến dạng và hồi phục của polyme theo thời gian

Đường (1) : đối với polyme mạch thẳng

Đường (2) : đối với polyme mạng lưới

Nhận xét:

Đối với polyme mạch thẳng, sự biến dạng bao gồm hai giai đoạn:

- Giai đoạn thứ nhất do quá trình duỗi thẳng của các phân tử dưới tác dụng của ngoại lực. Do phương liên kết giữa các nguyên tử trong mạch chính không trùng nhau, cấu trúc của mạch polyme có dạng gấp khúc hoặc cuộn tròn. Dưới tác dụng của ngoại lực sẽ duỗi thẳng phương liên kết của các nguyên tử thành một đường thẳng và kết quả là mạch polyme bị giãn dài. Hợp phần này sau khi đạt giá trị xác định ϵ_1 (ứng với thời gian t_1) sẽ không đổi nếu vẫn tiếp tục chịu tác động của ngoại lực. Sự biến dạng như vậy gọi là biến dạng đàn hồi. Nếu ở thời gian t_1 ta thôi tác dụng lực thì mẫu polyme sẽ hồi phục về hình dạng và kích thước ban đầu.

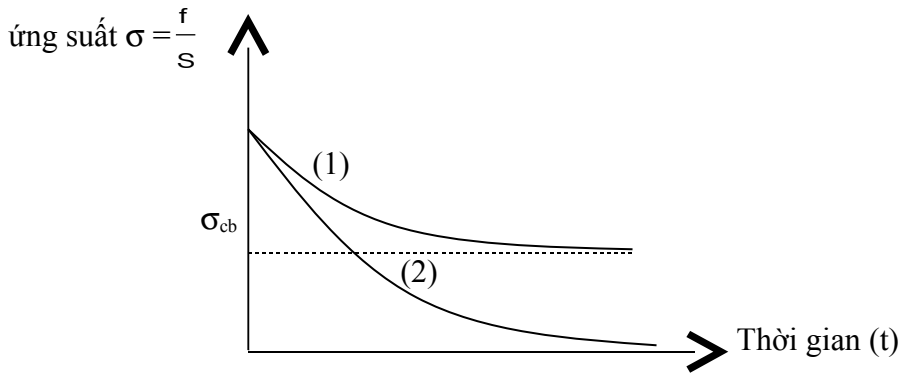
- Giai đoạn thứ hai do quá trình chảy, tại t_1 nếu vẫn tiếp tục tác dụng lực lên mẫu polyme thì các phân tử sẽ bị trượt lên nhau. Lực kéo căng tác dụng càng lâu thì hợp phần thứ hai càng lớn, và đạt giá trị cực đại ϵ_{\max} ở thời gian t_2 . Sự biến dạng này được gọi là biến dạng chảy (bất thuận nghịch). Tại thời điểm t_2 nếu bỏ lực tác dụng thì mẫu polyme chỉ hồi phục được một phần. Phần hồi phục đó chính là hợp phần biến dạng đàn hồi. Do đó độ biến dạng không giảm về giá trị 0, mà đạt giá trị nhất định.

Đối với polyme có cấu trúc mạng lưới (mạch khâu) khi chịu tác dụng của ngoại lực thì chỉ có biến dạng đàn hồi xảy ra, do đó độ biến dạng cực đại của polyme mạch khâu nhỏ hơn so với polyme mạch thẳng ($\epsilon_2^{\max} < \epsilon_1^{\max}$) và không xảy ra biến dạng chảy, do giữa các mạch có các liên kết cầu nối vững chắc nên không thể trượt lên nhau được. Khi bỏ lực tác dụng thì mẫu polyme dần dần hồi phục trở lại trạng thái cân bằng ban đầu, độ biến dạng giảm đến 0.

Polyme càng có nhiều liên kết ngang (mật độ mạng lưới càng nhiều), nghĩa là phần mạch thẳng giữa các nút của mạng lưới càng ngắn thì polyme càng cứng chắc và đại lượng độ biến dạng cực đại càng nhỏ. Đại lượng này cho phép xác định mật độ mạng lưới của polyme có cấu trúc không gian nhờ phương pháp nghiên cứu cơ học thuần túy.

6.4.2. Sự hồi phục ứng suất

Tiến hành thí nghiệm sau: tác dụng nhanh lên mẫu polyme một lực f , rồi cố định chiều dài mẫu lại và theo dõi sự thay đổi ứng suất theo thời gian. Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của ứng suất theo thời gian của 2 mẫu polyme mạch thẳng và mạch khâu trên cùng một đồ thị thì ta được kết quả như sau :



Hình 6.10. Đường cong hồi phục ứng suất theo thời gian

Đường (1) : đối với polyme mạch khâu

Đường (2) : đối với polyme mạch thẳng

Nếu kéo căng nhanh một mẫu polyme vô định hình đến một chiều dài xác định, thì lực kéo cơ học (được đặc trưng bởi ứng suất σ) cần thiết để giữ được chiều dài mẫu không đổi sẽ giảm dần theo thời gian. Đối với polyme mạch thẳng thì ứng suất giảm dần tới giá trị 0, còn nếu polyme có cấu trúc mạng lưới thì ứng suất giảm dần và đạt tới giá trị ứng suất cân bằng nào đó.

Phân tích quá trình, chúng ta thấy rằng :

- Đối với polyme mạch thẳng, ở thời điểm đầu, khi tác dụng nhanh một lực lên mẫu, thì phân tử không kịp duỗi ra theo chiều lực tác dụng, trong khi đó lực tác dụng còn làm thay đổi khoảng cách giữa các phân tử và làm biến dạng góc hoá trị cho nên hệ đàn hồi như vật thể rắn đòi hỏi ứng suất lớn hơn so với trường hợp biến dạng cơ dẫn. Vì vậy tốc độ lực tác dụng càng lớn thì phân tử càng không kịp định hướng theo chiều lực tác dụng. Cũng vì lý do đó mà tốc độ lực tác dụng có thể làm thay đổi bản chất đàn hồi của vật thể. Giá trị môđun đàn hồi phụ thuộc trực tiếp vào tốc độ lực tác dụng và tăng theo sự tăng tốc độ của lực.

Sau khi kéo căng nếu vẫn giữ mẫu ở trạng thái căng thì chuyển động nhiệt làm cho cấu trúc của mẫu bị thay đổi dần dần, các phân tử kịp định hướng và di chuyển theo hướng của lực tác dụng, cho nên mẫu dần dần được dẫn dài ra. Muốn cho độ dẫn dài không thay đổi thì phải giảm lực kéo một cách tương ứng, hay nói cách khác ứng suất lúc này giảm dần. Khi lực kéo được duy trì trong một khoảng thời gian đủ lớn thì xảy ra sự dịch chuyển không thuận nghịch của các đơn vị cấu trúc, nghĩa là xảy ra sự chảy. Kết quả là lực kéo căng cần thiết để duy trì độ dẫn dài không đổi ngày càng giảm và đối với polyme mạch thẳng vừa có biến dạng đàn hồi, vừa có biến dạng chảy nên cuối cùng ứng suất giảm đến giá trị 0.

- Đối với trường hợp polyme mạch khâu thì không thể có quá trình chảy, vì giữa các phân tử luôn luôn có các cầu nối giữ lại, do đó muốn duy trì trạng thái dẫn dài của nó phải duy trì một lực kéo cơ học không đổi nào đó tác dụng lên mẫu. Vì vậy ứng suất tuy có giảm nhưng chỉ đạt đến một giá trị ứng suất cân bằng nào đó chứ không thể giảm đến 0.

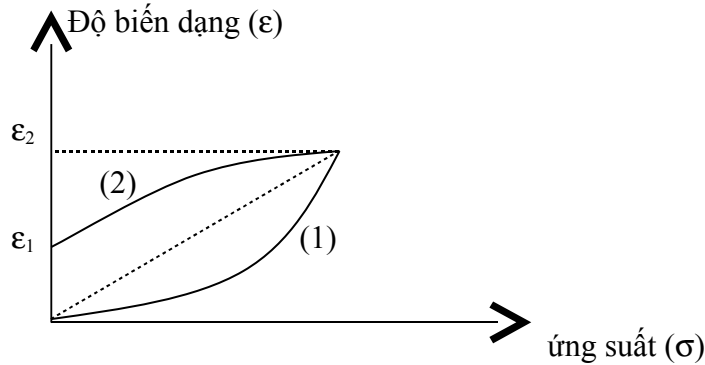
Nếu mật độ mạng lưới càng dày đặc thì giá trị tới hạn của ứng suất cân bằng càng lớn, và giá trị này cũng là thước đo mật độ mạng lưới không gian.

6.4.3. Hiện tượng đàn hồi trễ

Nếu tác dụng lên mẫu polyme một lực kéo căng cơ học tăng dần và sau đó giảm dần lực này với tốc độ như thế, thì đầu tiên mẫu sẽ bị biến dạng và sau đó hồi phục lại hình dạng

và kích thước ban đầu. Nếu sự biến dạng luôn luôn đạt giá trị cân bằng thì đường biểu diễn sự biến dạng và sự hồi phục phải trùng nhau, nghĩa là có sự phụ thuộc tuyến tính giữa ứng suất và độ biến dạng theo định luật Hooke: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$

Tuy nhiên trong thực tế hai đường biến dạng (1) và hồi phục (2) không trùng nhau mà tạo thành vòng, được gọi là "vòng trễ".



Hình 6.11. Hiện tượng đàn hồi trễ

Sự khác nhau giữa hai quá trình biến dạng và hồi phục là do sự biến dạng diễn ra chậm hơn so với sự thay đổi của ứng suất. Khi tăng ứng suất thực tế sự biến dạng mà ta theo dõi, quan sát được luôn luôn nhỏ hơn sự biến dạng cân bằng (đặc biệt khi ứng suất tăng nhanh thì sự sai khác này càng lớn) vì sự biến dạng đòi hỏi thời gian cần thiết để đạt giá trị cân bằng. Cũng vì lý do đó khi giảm ứng suất thì giá trị độ biến dạng xác định được luôn luôn lớn hơn giá trị biến dạng cân bằng. Thậm chí khi ứng suất giảm đến giá trị 0 mà mẫu polyme vẫn còn một giá trị biến dạng ε_1 .

Như vậy sự thay đổi độ biến dạng luôn bị chậm hơn sự thay đổi lực kéo căng. Dĩ nhiên muốn tập hợp các phân tử chuỗi uyển chuyển cần phải có một thời gian xác định, cho nên sự phụ thuộc của biến dạng vào lực kéo căng lúc tăng hay giảm không trùng nhau. Với cùng một lực kéo, độ biến dạng khi tăng lực luôn luôn nhỏ hơn độ biến dạng khi giảm lực kéo.

Diện tích vùng giới giữa đường biến dạng và đường hồi phục được gọi là "Diện tích vòng trễ" (S). Diện tích vòng trễ phụ thuộc vào các yếu tố sau :

1. Tốc độ lực kéo

- Nếu vận tốc lực kéo nhỏ thì sự chênh lệch giữa độ biến dạng thực tế và độ biến dạng cân bằng bé (vì các phân tử có thời gian để đuổi ra theo chiều lực tác dụng) nên hai nhánh (1) và (2) ở gần nhau hơn, khi đó diện tích vòng trễ nhỏ.

- Nếu vận tốc lực kéo lớn thì sự chênh lệch giữa độ biến dạng thực tế và độ biến dạng cân bằng lớn, hai nhánh (1) và (2) ở xa nhau hơn, do đó diện tích vòng trễ lớn.

2. Nhiệt độ

- Nếu nâng cao nhiệt độ sẽ làm cho sự biến dạng thay đổi nhanh hơn và khi nhiệt độ đủ cao thì sự biến dạng theo kịp sự thay đổi lực kéo nên có thể xem sự biến dạng đạt được trạng thái cân bằng, hai nhánh (1) và (2) ở rất gần nhau và diện tích vòng trễ sẽ rất nhỏ.

- Khi giảm nhiệt độ thì vận tốc sắp xếp lại các đơn vị cấu trúc sẽ giảm, khi nhiệt độ quá bé sự biến dạng hầu như không xảy ra theo thời gian tác dụng của lực kéo căng tăng dần, lúc này diện tích vòng trễ cũng nhỏ.

Diện tích vòng trễ sẽ lớn nhất ở nhiệt độ trung gian, khi biến dạng của mẫu xảy ra với một vận tốc rõ rệt nhưng chậm hơn so với sự thay đổi của lực kéo căng.

Diện tích vòng trễ có một ý nghĩa đặc biệt, vì nó bằng mật độ năng lượng bị khuếch tán sau một chu trình biến dạng. Diện tích vòng trễ được biểu diễn dưới dạng tổng của 2 tích phân :

$$S = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_2} \sigma_1 d\epsilon + \int_{\epsilon_2}^{\epsilon_1} \sigma_2 d\epsilon \quad (6.1)$$

trong đó : σ_1 tương ứng với giá trị lực kéo căng khi tăng lực kéo

σ_2 tương ứng với giá trị lực kéo căng khi giảm lực kéo

$$\text{Độ biến dạng tương đối } \epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \text{ hay } d\epsilon = \frac{dl}{l_0}$$

Mật độ công khi biến dạng (tiêu tốn hoặc được bù lại khi mẫu dẫn ra hay hồi phục lại một đoạn dl dưới tác dụng của lực F) được biểu diễn bằng phương trình :

$$\sigma d\epsilon = \frac{F}{S} \cdot \frac{dl}{l_0} = \frac{F \cdot dl}{V} \quad (6.2)$$

với S là tiết diện của mẫu chịu tác dụng của ngoại lực

V là thể tích mẫu

Vì vậy tích phân thứ nhất của phương trình (1) là công của quá trình kéo căng mẫu bằng ngoại lực tính cho một đơn vị thể tích của mẫu (có giá trị dương); còn tích phân thứ hai là công hoàn lại khi mẫu hồi phục (có giá trị âm).

Tổng của hai tích phân trong phương trình (1) cho ta biết hiệu số mật độ năng lượng tiêu tốn và năng lượng được bù lại. Diện tích vòng trễ S càng lớn thì năng lượng còn lại trong mẫu polyme biến dạng càng lớn (sau khi kết thúc một chu trình). Phần năng lượng này sẽ chuyển thành nhiệt năng làm nóng polyme. Vì vậy sự phụ thuộc của diện tích vòng trễ vào vận tốc lực kéo căng và nhiệt độ cho phép chúng ta phán đoán về quá trình tạo thành nhiệt và về tổn thất năng lượng cơ học khi biến dạng polyme ở các điều kiện nhiệt độ và động học khác nhau.