

chương 7

dung dịch polyme

7.1. Bản chất của dung dịch polyme

Dung dịch polyme có ý nghĩa rất lớn trong kỹ thuật, ứng dụng thực tế và trong nghiên cứu. Rất nhiều trường hợp polyme được sử dụng dưới dạng dung dịch như sơn, vecni, keo dán ...; nhiều loại sợi và màng mỏng được gia công dưới dạng dung dịch polyme. Quá trình dẻo hoá polyme thực chất là quá trình hoà tan các chất thấp phân tử không bay hơi vào polyme với mục đích làm tăng tính mềm dẻo của polyme, làm giảm nhiệt độ thủy tinh hoá và nhiệt độ chảy. Trong lĩnh vực nghiên cứu, biến tính, chuyển hoá hoá học polyme thường được tiến hành trên đối tượng dung dịch polyme.

Vào những năm đầu của sự phát triển ngành hoá học các hợp chất cao phân tử, các nhà hoá học đã sai lầm khi cho rằng dung dịch polyme là dung dịch keo, nghĩa là hệ dị thể có bề mặt phân cách tương. Dựa trên một số tính chất khác thường của dung dịch polyme như độ nhớt rất cao, phân tử polyme không có khả năng khuếch tán qua màng bán thấm, các nhà hoá học chất keo đã xây dựng nên thuyết mixen của dung dịch polyme. Theo thuyết này thì các phân tử polyme trong dung dịch tập hợp lại thành các mixen, mỗi mixen bao gồm từ 40 - 50 phân tử. Các mixen được xem như những tinh thể trong dung dịch tạo thành tương riêng biệt.

Hiện nay, bằng thực nghiệm người ta đã chứng minh được rằng dung dịch polyme là dung dịch thực.

Dung dịch thực phải là hệ đồng thể, bền vững về mặt nhiệt động học, quá trình hoà tan phải là quá trình tự diễn biến. Dung dịch thực luôn luôn ở trạng thái cân bằng, cho nên nồng độ của nó không phụ thuộc thời gian. Sự cân bằng của hệ chỉ phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ và nồng độ chất tan. Sự cân bằng có thể đạt được bằng bất cứ con đường nào, ví dụ pha loãng rồi lại cô đặc, làm lạnh rồi lại đun nóng ... cuối cùng hệ vẫn trở về trạng thái cân bằng ban đầu. Nói tóm lại các quá trình xảy ra trong hệ là hoàn toàn thuận nghịch. Sự thuận nghịch là dấu hiệu cơ bản nhất để xem xét dung dịch có phải là dung dịch thực hay không. Dung dịch polyme hoàn toàn có tính chất thuận nghịch, vậy nó phải là dung dịch thực chứ không phải là dung dịch keo.

7.2. Khả năng hoà tan của polyme - Sự trương

Các polyme có khả năng hoà tan trong các dung môi thấp phân tử, dung dịch hình thành sau khi đạt được cân bằng về nhiệt động, các đại phân tử polyme được phân bố cùng với các phân tử dung môi giống như dung dịch của các chất thấp phân tử thông thường. Tuy nhiên, do kích thước lớn của đại phân tử nên dung dịch polyme có những tính chất khác thường so với dung dịch các chất thấp phân tử, đáng chú ý nhất đó là dung dịch polyme có độ nhớt rất lớn so với dung dịch các chất thấp phân tử có cùng nồng độ.

Cũng như các hợp chất thấp phân tử, polyme không thể hoà tan trong tất cả các dung môi, thậm chí có polyme không thể hoà tan được trong dung môi nào, ví dụ cho đến nay người ta vẫn chưa tìm được dung môi để hoà tan polytetrafluetylen $(-CF_2-CF_2-)_n$. Quá trình hoà tan của polyme có một số đặc tính khác thường như tốc độ hoà tan chậm, quá trình hoà tan phải thông qua giai đoạn trương.

7.2.1. Sự trương có giới hạn

Khi cho polyme vào dung môi, do các phân tử dung môi có kích thước bé và độ linh động lớn nên có thể thấm sâu vào các khoảng trống giữa các mạch polyme làm tăng thể tích

của polyme. Tuy thể tích của polyme tăng lên nhiều lần nhưng vẫn giữ được hình dạng của nó. Hiện tượng này được gọi là sự trương, đó là giai đoạn đầu của quá trình hoà tan. Lúc này trong hệ tồn tại 2 pha : một pha là dung dịch chất lỏng trong polyme và pha khác là chất lỏng.

Trong trường hợp nếu tương tác giữa các phân tử polyme với nhau (P-P) lớn hơn tương tác giữa polyme với dung môi (P-Dm) thì sự trương dừng lại ở đây và được gọi là sự trương có giới hạn. Kết quả là không tạo thành dung dịch polyme. Sự trương có giới hạn của polyme xảy ra tương tự sự trộn lẫn hai chất lỏng hoà tan hạn chế vào nhau, ví dụ phenol - H₂O, trong những điều kiện không đổi nhất định nào đó (P, T, nồng độ) hai chất lỏng hoà tan hạn chế vào nhau, tạo thành hệ dị thể, trong hệ tồn tại hai tướng. Nhưng nếu thay đổi điều kiện, như tăng nhiệt độ chẳng hạn thì hệ sẽ chuyển sang đồng thể. Xét quá trình hoà tan gelatin (polyme thiên nhiên) trong nước, ở nhiệt độ phòng (25°C) gelatin chỉ trương có giới hạn trong nước, nhưng nếu tăng nhiệt độ $\geq 40^{\circ}\text{C}$ thì thu được dung dịch gelatin trong nước.

Đối với polyme mạng lưới thì dù có thay đổi các điều kiện bên ngoài (P, T, ...) thì polyme cũng không có khả năng hoà tan, nhưng có thể tạo thành gel bền vững, ví dụ cao su lưu hoá trong ét-xăng, các loại nhựa cationit, anionit ...

7.2.2. Sự trương không giới hạn

Sự trương không giới hạn cuối cùng dẫn đến sự hoà tan hoàn toàn polyme tạo thành dung dịch polyme. Khi cho polyme tiếp xúc với chất lỏng thấp phân tử, các phân tử chất lỏng khuếch tán vào polyme, làm trương polyme. Trong hệ song song tồn tại hai tướng : một tướng là dung dịch chất lỏng trong polyme, tướng kia là chất lỏng. Nhưng quá trình không dừng lại ở đây, do tương tác giữa các phân tử của chất lỏng với polyme lớn hơn tương tác giữa các phân tử polyme với nhau, nên đã tách được các phân tử polyme ra khỏi nhau và phân bố chúng vào chất lỏng. Trường hợp này gọi là sự trương không giới hạn. Quá trình tách các phân tử polyme tiếp tục xảy ra và cuối cùng ta thu được dung dịch polyme đồng thể.

Sự trộn lẫn giữa các phân tử polyme và các phân tử dung môi luôn luôn xảy ra cùng với sự giảm năng lượng tự do và về mặt nhiệt động học giống như quá trình hoà tan các chất thấp phân tử. Tuy nhiên cần lưu ý đó là entropi trộn lẫn của các phân tử polyme kích thước lớn và mềm dẻo với các phân tử dung môi kích thước bé khác với entropi trộn lẫn lý tưởng và có giá trị càng lớn nếu phân tử polyme càng mềm dẻo. Nguyên nhân của sự khác nhau này là do tính mềm dẻo cao nên các phần riêng lẻ của phân tử polyme chuyển động trong dung dịch với một mức độ độc lập nhất định, vì vậy có thể xem một đại phân tử polyme tương đương với nhiều phân tử nhỏ, hay nói cách khác số lượng các tiểu phân trong hệ xem như được tăng lên. Chính vì điều này đã gây nên nhiều sai lệch về các tính chất nhiệt động của dung dịch polyme so với dung dịch lý tưởng như làm tăng áp suất thẩm thấu, làm giảm áp suất hơi bão hoà của dung môi trên dung dịch ... Tuy nhiên những sai lệch này sẽ nhỏ nếu dung dịch là rất loãng. Vì vậy đối với các dung dịch loãng của polyme vẫn có thể áp dụng các định luật của dung dịch lý tưởng như định luật Van't Hoff, định luật Raoult.

7.2.3. Động học của sự trương

Để đánh giá khả năng trương của một polyme trong các dung môi khác nhau hay khả năng trương của nhiều polyme khác nhau trong một dung môi nào đó, người ta đưa ra khái niệm độ trương, ký hiệu α .

Độ trương α được xác định bằng lượng chất lỏng lớn nhất khuếch tán vào polyme tính trên một đơn vị khối lượng hay đơn vị thể tích polyme.

$$\alpha = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100\%$$

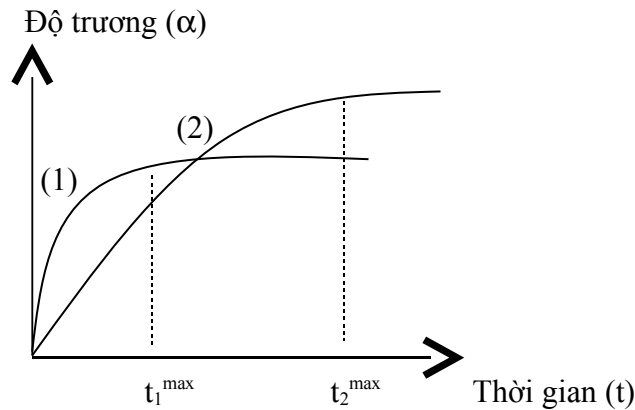
hay
$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100\%$$

với M_1, M_2 là khối lượng của polyme trước và sau khi trương

V_1, V_2 là thể tích của polyme trước và sau khi trương

α : độ trương

Nếu vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ trương (α) theo thời gian (t), ta thu được đường cong động học của sự trương có dạng như sau:



Hình 7.1. Sự biến thiên độ trương của polyme theo thời gian

Đường (1) và (2) biểu diễn sự trương có giới hạn của polyme. Mẫu polyme (1) có tốc độ trương nhanh hơn so với mẫu polyme số (2), nhưng mức độ trương cực đại của mẫu số (2) lớn hơn so với mẫu (1). Sau thời gian cực đại t^{\max} thì độ trương đạt đến trạng thái cân bằng.

7.3. Đặc điểm của dung dịch polyme đậm đặc

Do bản thân polyme có độ nhớt cao, nên ngay cả dung dịch polyme có nồng độ bé cũng có độ nhớt rất lớn.

Các dung dịch polyme chứa 20 - 30% dung môi thì mềm và dẻo hơn so với polyme ban đầu. Từ đó người ta gọi các chất thấp phân tử đưa vào làm cho polyme mềm và dẻo hơn là chất hoá dẻo (hay chất làm mềm). Tuy nhiên nếu đưa một lượng lớn chất hoá dẻo vào thì nhiệt độ thủy tinh và nhiệt độ chảy giảm nhiều, làm giảm độ bền của polyme, điều này giới hạn liều lượng sử dụng chất hoá dẻo trong thực tế gia công, biến tính polyme.

Đối với dung dịch các chất thấp phân tử, khi làm bay hơi dung môi thì thu được chất tan kết tinh. Nhưng trường hợp dung dịch polyme đậm đặc thì khi cho bay hơi dung môi sẽ thu được màng polyme. Lợi dụng đặc điểm này người ta có thể phủ một màng mỏng polyme lên vật liệu từ dung dịch polyme đậm đặc hoặc có thể kéo sợi bằng cách đùn dung dịch polyme đậm đặc qua bộ phận định hình.

7.4. Dung dịch loãng của polyme - Các Phương pháp xác định khối lượng phân tử TRUNG BÌNH CỦA POLYME

Các dung dịch polyme trong đó thực tế không xảy ra sự va chạm giữa các đại phân tử được xem là dung dịch loãng theo quy ước. Do phân tử polyme có kích thước lớn và tính mềm dẻo cao nên thể tích quy cho mỗi phân tử trong đó nó có thể gặp một phân tử khác tăng nhanh theo khối lượng phân tử của polyme. Cho nên giới hạn giữa dung dịch đậm đặc và dung dịch loãng của polyme tùy thuộc vào khối lượng phân tử. Nồng độ giới hạn của dung dịch loãng càng nhỏ nếu khối lượng phân tử của polyme càng cao.

Nghiên cứu các dung dịch loãng có thể xác định khối lượng phân tử của polyme, cũng như có thể biết được mức độ và đặc trưng phân nhánh của chúng.

Khối lượng phân tử trung bình của polyme là một đại lượng quan trọng có ảnh hưởng đến các tính chất cơ lý - hoá lý của polyme như : độ bền cơ học, tính đàn hồi, độ mềm dẻo, khả năng hoà tan... Khối lượng phân tử trung bình của polyme là một đại lượng mang tính chất thống kê trung bình và được biểu diễn qua 3 giá trị : khối lượng phân tử trung bình số \overline{M}_n , khối lượng phân tử trung bình khối \overline{M}_w và khối lượng phân tử trung bình nhớt \overline{M}_v

Nếu gọi n_i là số phân tử polyme ở phân đoạn có khối lượng phân tử M_i , thì :

* KLPT trung bình số \overline{M}_n được xác định qua biểu thức:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (7.1)$$

* KLPT trung bình khối \overline{M}_w được xác định qua biểu thức:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (7.2)$$

* Nếu xác định KLPT trung bình bằng phương pháp đo độ nhớt của dung dịch loãng polyme thì giá trị thu được gọi là KLPT trung bình nhớt \overline{M}_v .

Khối lượng phân tử trung bình số \overline{M}_n được xác định bằng các phương pháp dựa trên sự thay đổi các thông số nhiệt động của hệ như phương pháp nghiệm lạnh, đo áp suất thẩm thấu ... Nói chung các phương pháp này dựa trên những đại lượng phụ thuộc vào số tiểu phân có trong hệ. Phương pháp nghiệm lạnh chỉ áp dụng cho những trường hợp mà KLPT không quá lớn (khoảng 10^3). Phương pháp áp suất thẩm thấu có thể áp dụng khi KLPT trong khoảng 10^5 . Khối lượng phân tử càng cao thì độ chính xác càng thấp.

Khối lượng phân tử trung bình khối \overline{M}_w được xác định bằng phương pháp phân tán ánh sáng, nén ly tâm ... Khối lượng phân tử của polyme càng lớn thì độ chính xác càng cao.

Một phương pháp thường hay được sử dụng trong phòng thí nghiệm để xác định KLPT trung bình của polyme là phương pháp đo độ nhớt của dung dịch polyme loãng. Giá trị nhận được gọi là KLPT trung bình nhớt \overline{M}_v .

7.4.1. Phương pháp đo áp suất thẩm thấu

Phương pháp xác định KLPT trung bình của polyme bằng phương pháp đo áp suất thẩm thấu dựa trên việc áp dụng định luật Van't Hoff : Theo Van't Hoff áp suất thẩm thấu được xác định :

$$\pi = \frac{RT}{M} C \quad (7.3)$$

với C : nồng độ dung dịch M : KLPT của chất tan
 R : hằng số khí T : nhiệt độ tuyệt đối

Từ biểu thức (7.3) cho thấy, áp suất thẩm thấu π không phụ thuộc vào bản chất của chất tan và dung môi, mà chỉ phụ thuộc vào số lượng tiểu phân chất tan có trong hệ. Đối với dung dịch loãng của polyme (C rất bé), phương trình (7.3) có dạng :

$$\pi = \frac{RT}{M} C + AC^2 + BC^3 \approx \frac{RT}{M} C + AC^2 \quad (7.4)$$

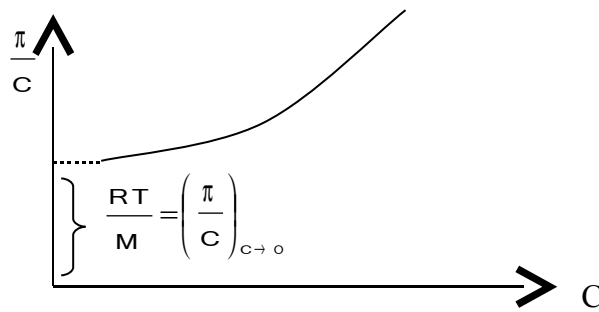
$$\text{hay } \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + AC \quad (7.5)$$

$\frac{\pi}{C}$ được gọi là áp suất rút gọn. Khi $C \rightarrow 0$, phương trình (7.5) được viết :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} \quad (7.6)$$

Bằng cách đo áp suất thẩm thấu của nhiều dung dịch polyme loãng có nồng độ khác nhau. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{\pi}{C}$ theo C , ngoại suy đường biểu diễn đến $C = 0$, ta xác định được giá trị $\frac{RT}{M}$, từ đó suy ra khối lượng phân tử trung bình M của polyme

Khi KLPT của polyme không lớn, các phân tử polyme có thể đi qua màng bán thấm và kết quả đo áp suất thẩm thấu bị sai lệch, nhưng khi KLPT quá lớn thì giá trị áp suất thẩm thấu đo được rất bé, nên khó có thể xác định một cách chính xác và như vậy kết quả xác định M của polyme sẽ không chính xác. Vì vậy trong thực tế bằng phương pháp đo áp suất thẩm thấu có thể xác định chính xác KLPT của polyme trong khoảng từ $2 \cdot 10^4$ đến 10^6 .



Hình 7.2. Sự phụ thuộc của áp suất thẩm thấu rút gọn vào nồng độ của dung dịch polyme loãng.

*** ảnh hưởng của độ đa phân tán của polyme đến việc xác định khối lượng phân tử trung bình của polyme**

Đối với polyme đa phân tán, mỗi phân đoạn đồng nhất của polyme cũng thoả mãn phương trình của Van't Hoff, nghĩa là :

$$\pi_i = \frac{RT}{M_i} C_i \quad (7.7)$$

Vì áp suất thẩm thấu của dung dịch gồm hỗn hợp nhiều chất bằng tổng số áp suất thẩm thấu của các cấu tử riêng lẻ trong hỗn hợp, nên áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme là :

$$\pi = \sum_i \pi_i \quad (7.8)$$

Thay (7) vào (8), ta có :

$$\pi = \frac{RT}{M} C = \sum_i \frac{RT}{M_i} C_i = RT \sum_i \frac{C_i}{M_i} \quad (7.9)$$

hay
$$\bar{M} = \frac{C}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} \quad (7.10)$$

Do C_i tỷ lệ với $n_i M_i$ và $C = \sum_i C_i$ nên biểu thức (7.10) có dạng :

$$\bar{M} = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i \frac{n_i M_i}{M_i}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i V_i M_i \quad (7.11)$$

ở đây : $V_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ là phần số của số phân tử phân đoạn thứ i so với toàn bộ polyme.

7.4.2. Phương pháp phân tán ánh sáng.

Phương pháp phân tán ánh sáng dựa trên sự biến động cục bộ của nồng độ thường xuyên xảy ra trong dung dịch, mà chỉ số khúc xạ lại phụ thuộc vào nồng độ. Dung dịch có tính không đồng nhất về quang học, nên ta có thể quan sát thấy hiện tượng phân tán ánh sáng trong dung dịch giống như trong một môi trường không đồng nhất về mặt quang học bất kỳ.

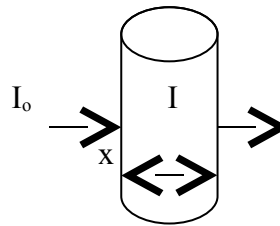
Khi chiếu một luồng ánh sáng qua dung dịch polyme, do có hiện tượng thăng giáng nồng độ, nên có sự biến động cục bộ của nồng độ thường xuyên xảy ra trong dung dịch nên có hiện tượng phân tán ánh sáng xảy ra. Cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch bị giảm. Sự phụ thuộc giữa cường độ ánh sáng trước và sau khi qua dung dịch có mối liên hệ :

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau x} \quad (7.12)$$

với I_0, I : cường độ ánh sáng trước và sau khi đi qua dung dịch

τ : hệ số hấp thụ

x : chiều dày lớp dung dịch



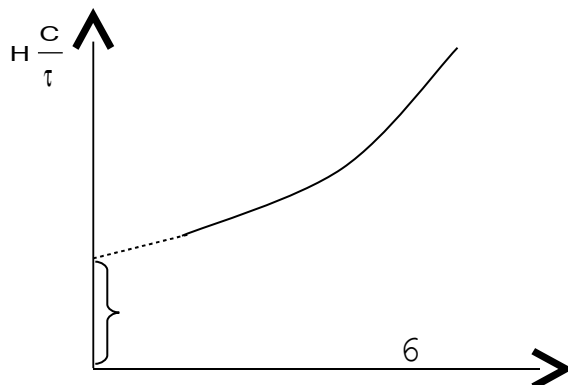
Giữa hệ số hấp thụ τ và khối lượng phân tử của polyme có mối liên hệ:

$$H \left(\frac{C}{\tau} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \quad (7.13)$$

H là hằng số đối với một dãy polyme đồng đẳng.

Đối với dung dịch vô cùng loãng ta có : $\tau = H.C.M$ (7.14)

Để xác định KLPT của polyme theo phương pháp phân tán ánh sáng người ta xác định hệ số hấp thụ của một loạt các dung dịch polyme loãng có nồng độ khác nhau, xây dựng đồ thị theo phương trình (7.13).



$$\frac{1}{M} = H \left(\frac{C}{\tau} \right)_{C \rightarrow 0}$$

C

Hình 7.3. Xác định KLPT của polyme theo sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ vào nồng độ của dung dịch polyme loãng

Nếu mẫu polyme là đa phân tán, thì mỗi phân đoạn của nó thỏa mãn hệ thức $\tau_i = H.C_i.M_i$ và toàn bộ dung dịch thì thỏa mãn hệ thức :

$$\tau = H.C.\overline{M} \quad (7.15)$$

Hệ số hấp thụ của dung dịch gồm hỗn hợp nhiều chất bằng tổng hệ số hấp thụ của các cấu tử riêng lẻ trong hỗn hợp, nghĩa là :

$$\tau = \sum_i \tau_i \quad (7.16)$$

Thay (15) vào (16), ta có :

$$\tau = H.C.\overline{M} = \sum_i \tau_i = \sum_i H.C_i.M_i \quad (7.17)$$

$$\text{hay } \overline{M} = \frac{\sum_i C_i M_i}{C} = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \sum_i W_i M_i \quad (7.18)$$

với $W_i = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i}$ là phần khối lượng của phân đoạn thứ i đóng góp vào khối lượng phân tử chung của polyme.

7.4.3. Phương pháp đo độ nhớt

Đây là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất trong phòng thí nghiệm để xác định KLPT trung bình của polyme vì dụng cụ đơn giản và thao tác dễ dàng hơn so với hai phương pháp trên. Giá trị KLPT trung bình thu được gọi là KLPT trung bình nhớt, ký hiệu \overline{M}_v .

Giá trị \overline{M}_v được xác định dựa vào hệ thức Mark - Houwink :

$$[\eta] = K. \overline{M}_v^\alpha \quad (7.19)$$

ở đây: $[\eta]$ độ nhớt đặc trưng của dung dịch

K, α là hai hằng số phụ thuộc vào bản chất của polyme, dung môi và nhiệt độ

Trước hết chúng ta hãy tìm hiểu các khái niệm về độ nhớt.

1. Độ nhớt tuyệt đối

Nếu một chất lỏng chảy qua một mao quản có chiều dài l (cm), bán kính r (cm), dưới tác dụng của áp suất P (dyn/cm²), sau thời gian t (giây) chảy qua được một thể tích V (cm³), thì độ nhớt tuyệt đối của chất lỏng đó được tính theo công thức :

$$\eta = \frac{\pi .P.r^4 .t}{8l.V} \quad (7.20)$$

Nếu chất lỏng chảy qua mao quản chỉ dưới tác dụng của trọng lực, thì $P = g.H.d$ (với g : gia tốc trọng trường, H : hiệu số mức chất lỏng trong mao quản, d : khối lượng riêng của dung dịch). Khi đó phương trình (20) được viết :

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot r^4 \cdot t}{8l \cdot V} \quad (7.21)$$

Đối với một nhớt kế cho sẵn, thì các đại lượng l , V , H và r là cố định, ta đặt:

$$K = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot r^4}{8l \cdot V} = \text{const} \text{ (gọi là hằng số nhớt kế)} \quad (7.22)$$

Do đó độ nhớt tuyệt đối được tính theo công thức : $\eta = K \cdot d \cdot t$ (7.23)

2. Độ nhớt tương đối

Gọi η_{td} là độ nhớt tương đối của chất lỏng, thì η_{td} được xác định theo biểu thức :

$$\eta_{td} = \frac{\eta_{dungdich}}{\eta_{dungmoi}} = \frac{K \cdot d \cdot t}{K \cdot d_o \cdot t_o} = \frac{t}{t_o} \quad (7.24)$$

trong đó: - t , t_o là thời gian chảy qua nhớt kế của dung dịch và dung môi
- d , d_o là khối lượng riêng của dung dịch và dung môi. Vì dung dịch rất loãng nên có thể xem $d \approx d_o$.

3. Độ nhớt riêng $\eta_r = \frac{t - t_o}{t_o}$ (7.25)

4. Độ nhớt rút gọn $\eta_{rg} = \frac{\eta_r}{C}$ (7.26)

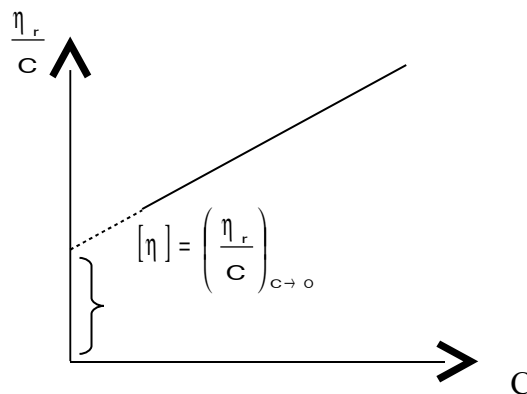
với C là nồng độ của dung dịch.

5. Độ nhớt đặc trưng

Độ nhớt đặc trưng là giới hạn của độ nhớt rút gọn khi nồng độ C của dung dịch tiến đến 0

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{C} \quad (7.27)$$

Như vậy, để xác định được độ nhớt đặc trưng $[\eta]$, chúng ta pha một loạt các dung dịch polyme loãng có nồng độ khác nhau, đo thời gian chảy qua nhớt kế của dung môi và các dung dịch, xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ nhớt rút gọn η_{rg} theo nồng độ C , ngoại suy đến giá trị nồng độ $C = 0$, điểm cắt của đồ thị trên trục tung chính là giá trị của độ nhớt đặc trưng $[\eta]$. Thay $[\eta]$ vào phương trình (7.19) ta tính được giá trị khối lượng phân tử trung bình nhớt M_v của polyme.



Hình 7.4. Sự phụ thuộc của độ nhớt rút gọn vào nồng độ của dung dịch polyme

Đối với dung dịch các polyme đa phân tán, mỗi phân đoạn thoả mãn hệ thức :

$$\eta_{r,i} = K.M_i^\alpha.C_i \quad (7.28)$$

Còn toàn bộ polyme thì thoả mãn hệ thức : $\eta_r = K.\overline{M}^\alpha.C$ (7.29)

Độ nhớt riêng của dung dịch chứa hỗn hợp các chất hoà tan thì bằng tổng số các độ nhớt riêng của dung dịch các hợp phần, nghĩa là:

$$\eta_r = \sum_i \eta_{r,i} \quad (7.30)$$

$$K.\overline{M}^\alpha.C = \sum_i K.M_i^\alpha.C_i$$

Từ (28), (29) và (30) ta có : (7.31)

$$\frac{C_i}{C} = \frac{n_i.M_i}{\sum_i n_i.M_i} = w_i$$

Mặt khác ta có : (7.32)

hay
$$\overline{M}_v = \left(\sum_i M_i^\alpha \frac{C_i}{C} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\sum_i M_i^\alpha w_i \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (7.33)$$

Hằng số α đối với các phân tử polyme uyển chuyển, lý tưởng bằng 1/2, đối với các phân tử polyme cuộn tròn thì $\alpha = 0$, còn trường hợp các phân tử polyme có độ uyển chuyển giới hạn thì $\alpha > 1/2$. Cho nên giá trị KLPT trung bình nhớt trong trường hợp tổng quát không trùng với giá trị KLPT trung bình số và cũng chẳng trùng với giá trị KLPT trung bình khối. Khi $\alpha = 1$ thì $\overline{M}_v = \overline{M}_w$. Đối với đa số các polyme thì $1/2 < \alpha < 1$, cho nên giá trị KLPT trung bình nhớt nằm trung gian giữa \overline{M}_n và \overline{M}_w nhưng gần \overline{M}_w hơn.

tài liệu tham khảo

- [1]. Strepikheep A.A. , Derevitskaia V.A., Slonhimxki G.L. 1977. Cơ sở của hoá học các hợp chất cao phân tử. NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [2]. Hồ Uy Liêm, Ngô Duy Cường. 1980. Hóa học và vật lý các hợp chất polyme. Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội.
- [3]. Xuruta Teigi. 1976. Các phản ứng điều chế polyme tổng hợp. NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4] . Broutman L.J., Krock R.H. 1978. Preparative Methods of Polymer Chemistry. John Wiley and Sons, Inc, New York.
- [5]. Manas Chanda, Salil K. Roy. 1992. Plastics technology handbook. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc, New York.