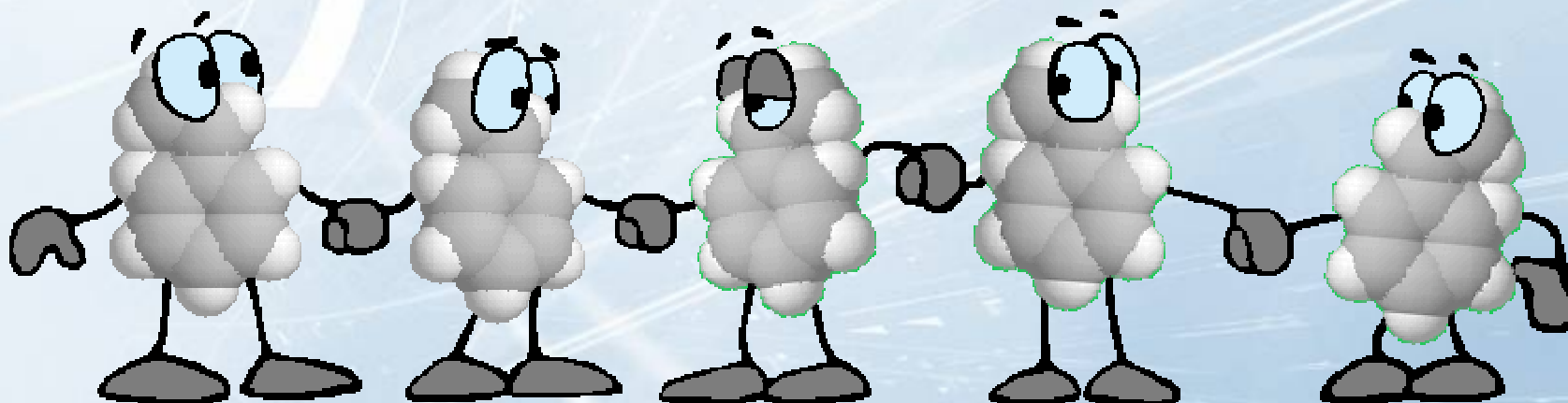


CHƯƠNG 3: CẤU TRÚC VẬT LIỆU HỮU CƠ

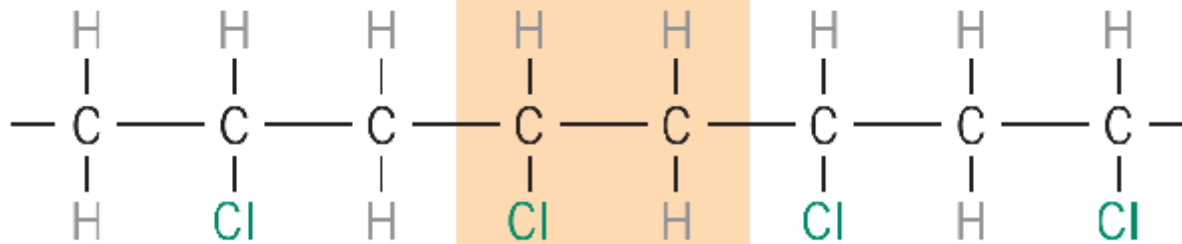
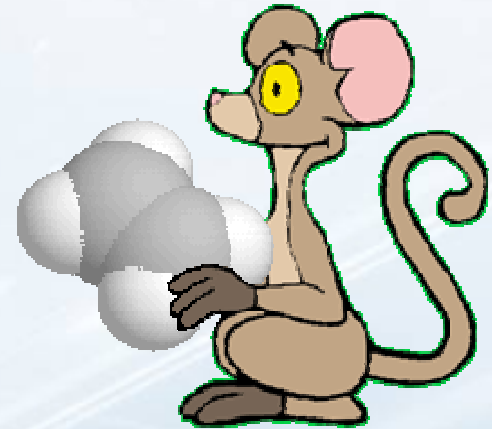
GV: NGUYỄN VĂN DŨNG



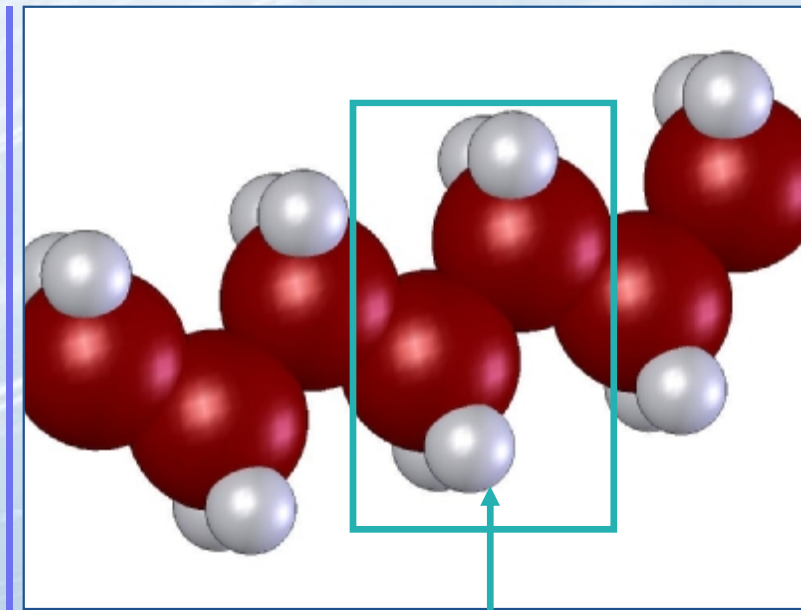
HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ

Monomer: phân tử nhỏ tổng hợp ra polymer

Đơn vị cơ sở = Mer = Repeat unit: phân tử nhỏ nhất của chuỗi polymer, khi lặp lại sẽ tạo ra phân tử polymer



Repeat unit



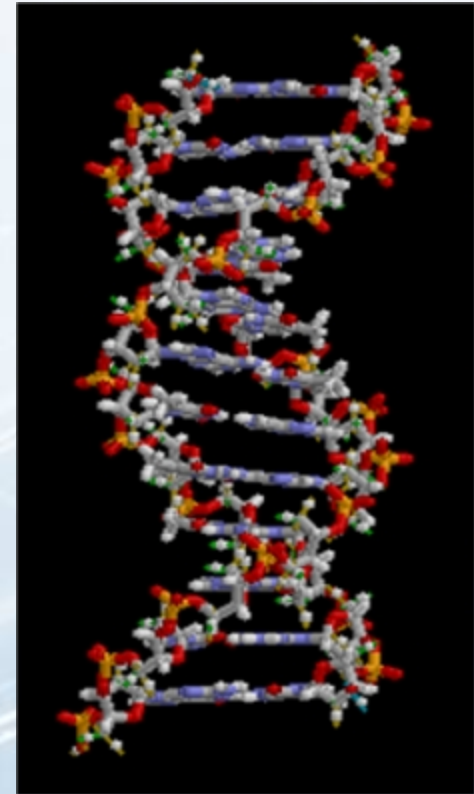
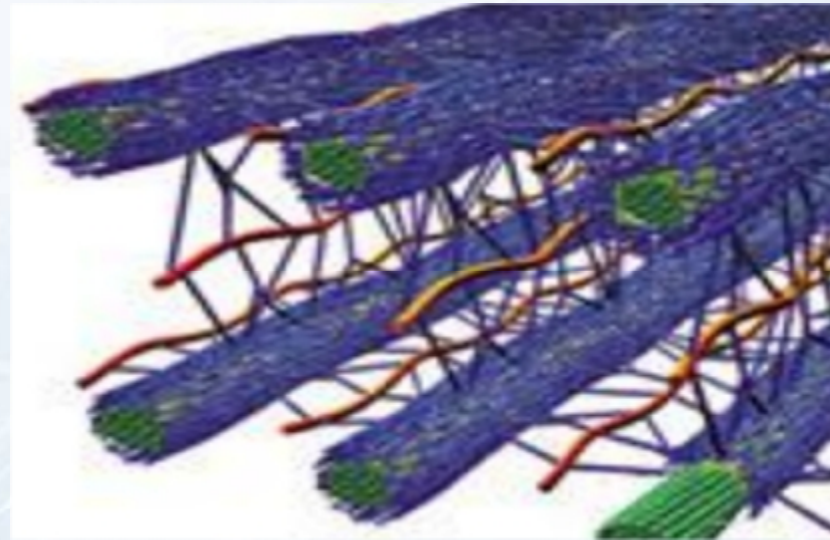
Monomer

Polymer

POLYMER TỰ NHIÊN VÀ TỔNG HỢP

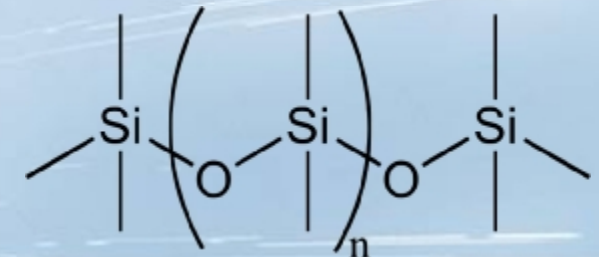
Polymer tự nhiên: có nguồn gốc từ động thực vật

- § Tinh bột
- § Gỗ
- § Bông
- § Tơ
- § Da
- § Len
- § Cao su
- § ADN

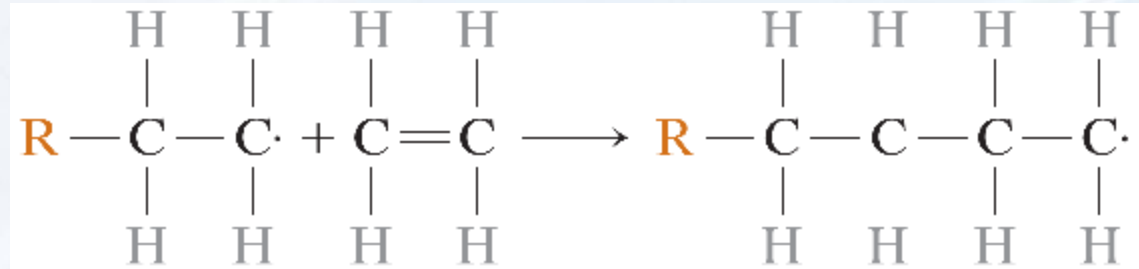
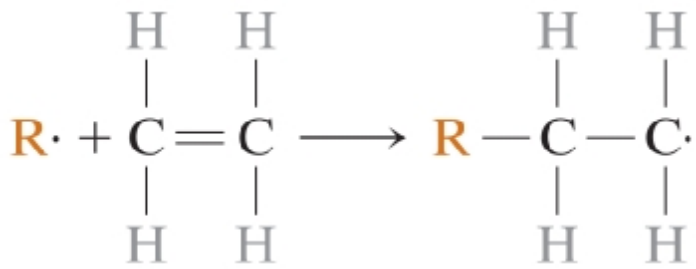
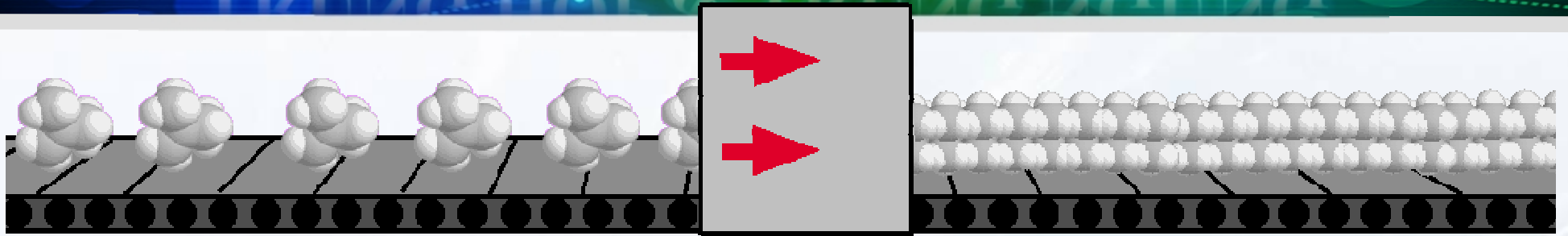


Polyme tổng hợp: PE, tơ nilon, cao su buna, nhựa phenol formaldehyde, PVC, PS, PP, ABS, silicone,...

polydimethylsiloxane (PDMS)

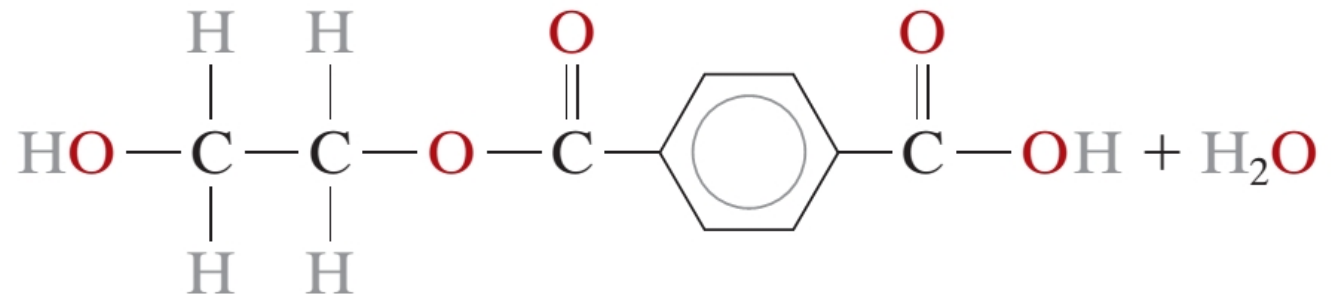
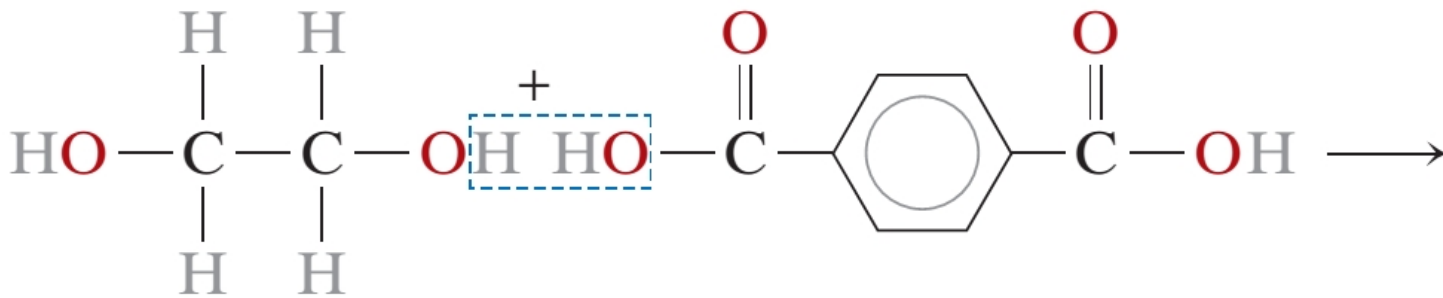


TRÙNG HỢP & TRÙNG NGUNG

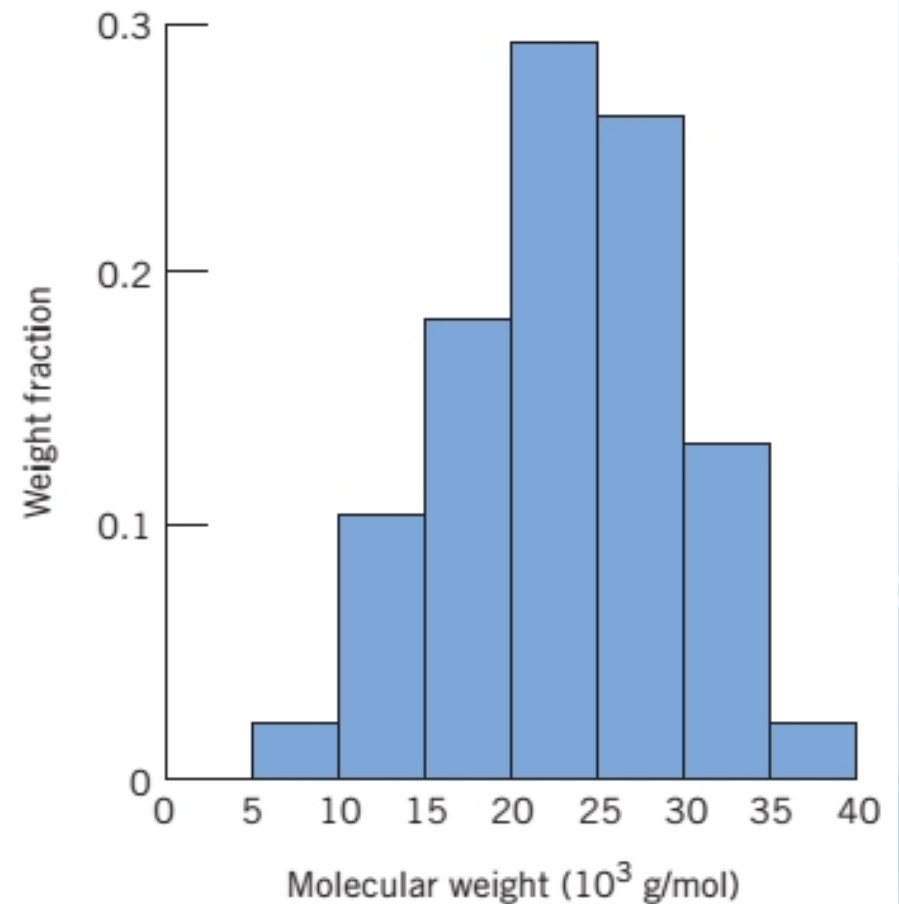
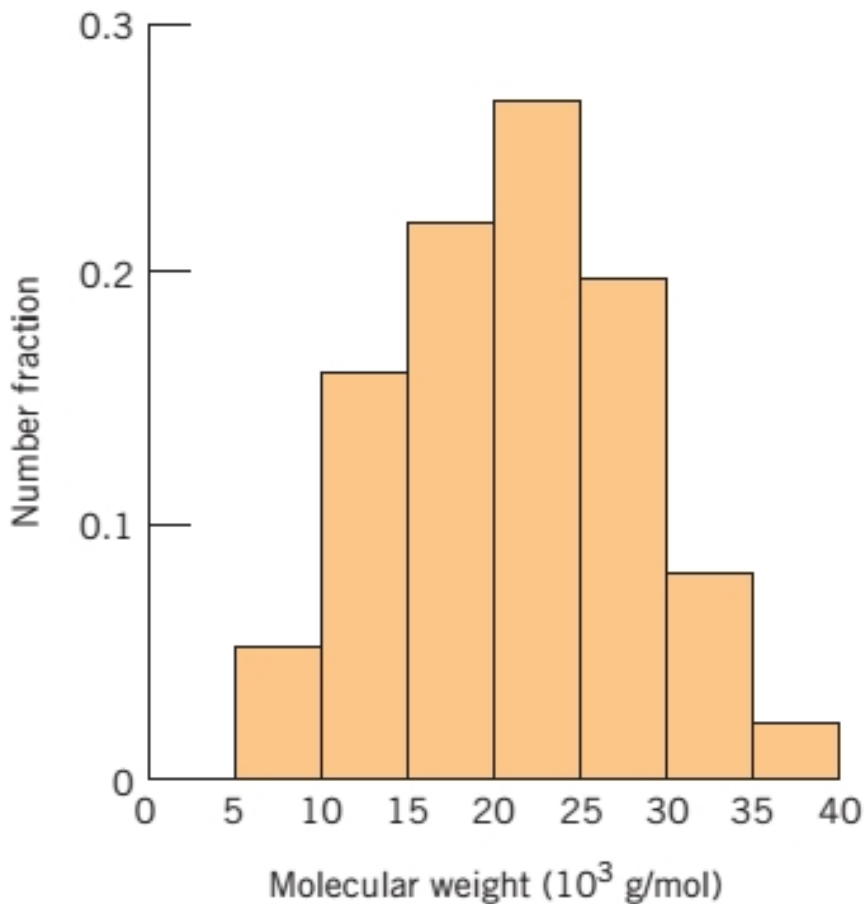


Ethylene glycol

Terephthalic acid



KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ POLYMER



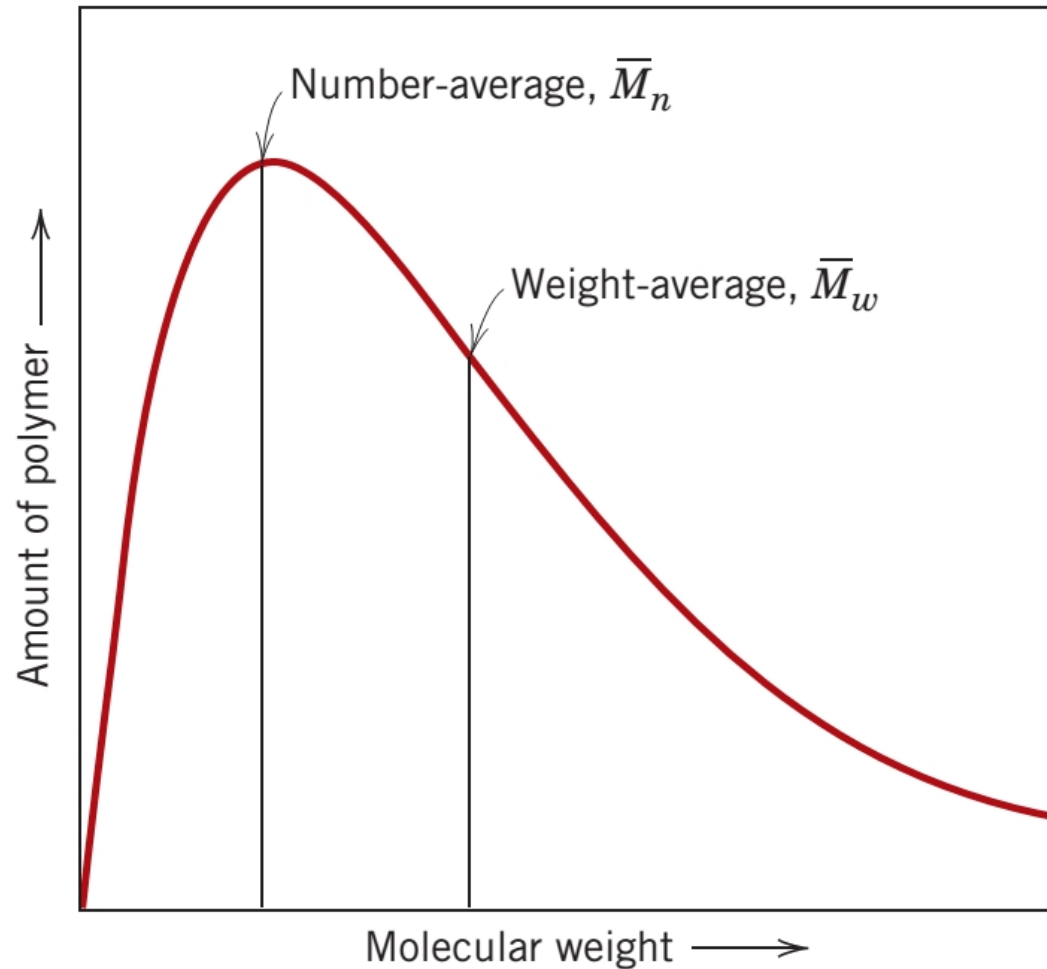
Có 2 cách xác định khối lượng trung bình phân tử polymer:

- *Tính theo phân mol: \bar{M}_n*
- *Tính theo phân khối lượng: \bar{M}_m*

KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ POLYMER

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i$$



$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

N_i = số phân tử i có khối lượng M_i

x_i = phần mol của số phân tử i có khối lượng trong khoảng M_i

w_i = phần khối lượng của số phân tử i có khối lượng trong khoảng M_i

KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ POLYMER

Ví dụ: tính khối lượng trung bình của sinh viên trong lớp

Sinh viên	Khối lượng (lb)
1	104
2	116
3	140
4	143
5	180
6	182
7	191
8	220
9	225
10	380

Tính khối lượng trung bình của sinh viên:

- Dựa trên tỉ lệ số sinh viên trong mỗi khoảng khối lượng?**
- Dựa trên tỉ lệ khối lượng của sinh viên trong mỗi khoảng khối lượng?**

KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ POLYMER

Giải: Đầu tiên chia SV theo khoảng khối lượng cách nhau 40 lb.

Khoảng k.lượng	Số SV	K. lượng trung bình	Phần số lượng	Phần k.lượng
	N_i	W_i	x_i	w_i
81-120	2	110	0.2	0.117
121-160	2	142	0.2	0.150
161-200	3	184	0.3	0.294
201-240	2	223	0.2	0.237
241-280	0	-	0	0.000
281-320	0	-	0	0.000
321-360	0	-	0	0.000
361-400	1	380	0.1	0.202
	ΣN_i	$\Sigma N_i W_i$		
	10	1881		
			188.1	217.75297

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad w_i = \frac{N_i W_i}{\sum N_i W_i}$$

$$x_{81-120} = \frac{2}{10} = 0.2$$

$$w_{81-120} = \frac{2 \times 110}{1881} = 0.117$$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 188 \text{ lb}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 218 \text{ lb}$$

KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ POLYMER

Ví dụ:

Xác định

khối

lượng

trung bình

PVC theo

số liệu cho

kèm?

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean M_i (g/mol)</i>	x_i	$x_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.05	375
10,000–15,000	12,500	0.16	2000
15,000–20,000	17,500	0.22	3850
20,000–25,000	22,500	0.27	6075
25,000–30,000	27,500	0.20	5500
30,000–35,000	32,500	0.08	2600
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_n = 21,150$

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean M_i (g/mol)</i>	w_i	$w_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.02	150
10,000–15,000	12,500	0.10	1250
15,000–20,000	17,500	0.18	3150
20,000–25,000	22,500	0.29	6525
25,000–30,000	27,500	0.26	7150
30,000–35,000	32,500	0.13	4225
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_w = 23,200$

MỨC ĐỘ TRÙNG HỢP

Mức độ trùng hợp (Degree of polymerization): số mer hay số mắt xích trong phân tử polymer

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

m là khối lượng của 1 mắt xích (mer)

VD: tính DP của PVC theo số liệu bảng trước

$$m = 62.496 \text{ g/mol}$$

$$DP = \frac{\overline{M}_n}{m} = \frac{21,150 \text{ g/mol}}{62.50 \text{ g/mol}} = 338$$

PHỤ GIA

Chất làm đầy – Fillers:

- + *Mục đích:* tăng cường cơ tính (kéo và nén), chống mài mòn, tính bền dai, tính dẻo, bền nhiệt và giảm giá thành,...
- + VD: mùn cưa, bột silica (cát), vụn thủy tinh, đất sét, bột talc, đá vôi, polymer khác,...

Chất làm dẻo – Plasticizers:

- + *Mục đích:* chất hóa dẻo làm giảm nhiệt độ thủy tinh hóa T_g , và nhiệt độ nóng chảy T_m của polyme. Nó làm giảm tính cứng nhưng tăng tính bền, dai, dẻo, mềm của vật liệu.
- + Chất hóa dẻo thường là este của các hợp chất hữu cơ như DBP - dibutyl Phtalat, DOP - dioctyl phtalat, DIOP - diisooctyl phtalat...
- + Ứng dụng: màn mỏng, áo mưa, ống, màn cửa,...

PHỤ GIA

Chất tạo màu – Colorants: thuốc nhuộm (dye) hoặc bột màu (pigment)

Chất ổn định – Stabilizers:

+ **Mục đích:** giúp tăng tuổi thọ của polymer khi làm việc dưới môi trường ánh sáng, nhiệt, bức xạ

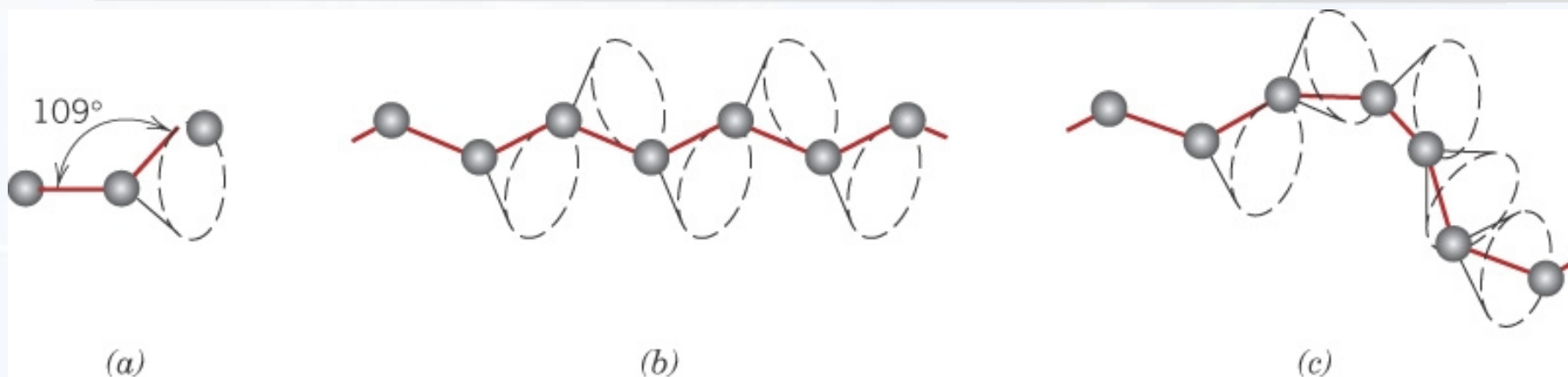
Chất chống cháy – Flame Retardants:

+ **Mục đích:** chất chống cháy phải có nhiệm vụ là làm chậm, ngăn cản và dập tắt quá trình cháy

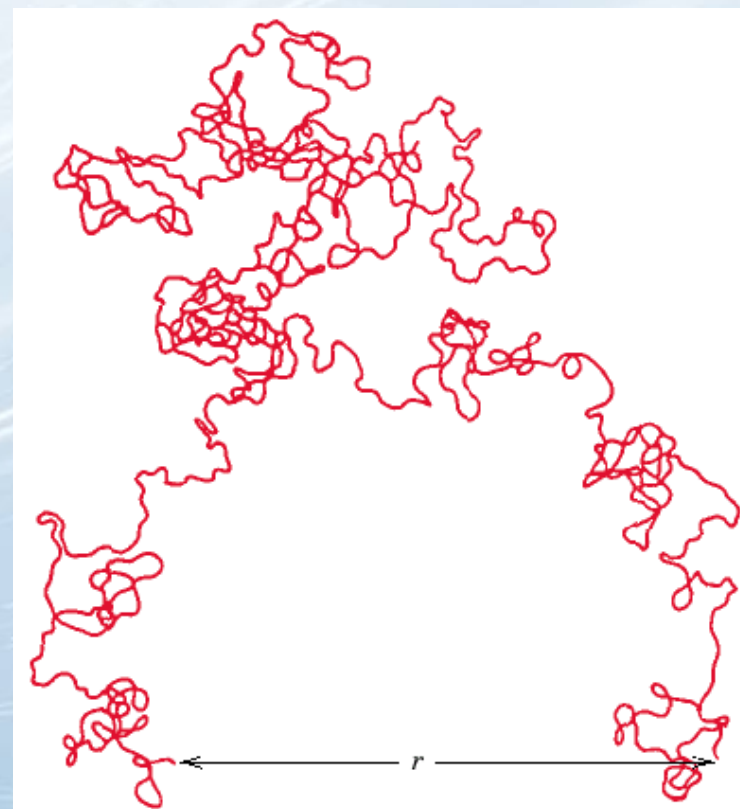
+ Tạo lớp bảo vệ trên bề mặt pha rắn: ngăn cản sự tiếp xúc của oxi với bề mặt polymer, tạo thành một lớp cách nhiệt.

+ Dập tắt gốc tự do hoạt động trên pha khí: phụ gia có chứa halogen và photpho có thể tác dụng với các gốc tự do này để tạo ra các chất ít hoạt động góp phần ngăn cản sự cháy.

HÌNH DẠNG PHÂN TỬ POLYMER



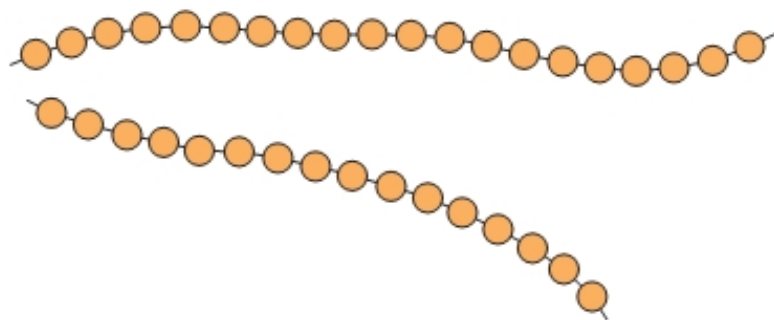
- Ø Hình dạng của chuỗi polymer như hình gấp khúc và xoắn, các nguyên tử cacbon có thể quay quanh trục liên kết C-C.
- Ø Chuỗi polymer cũng có thể cuộn lại theo hình dạng khác nhau



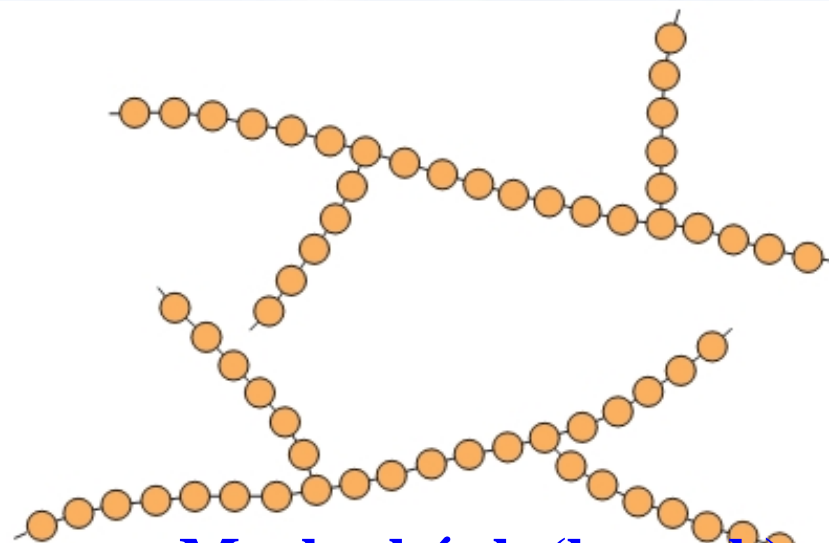
CẤU TRÚC PHÂN TỬ POLYMER

Mạch thẳng (linear)

VD: HDPE, PVC, Nylon, Cotton



(a)



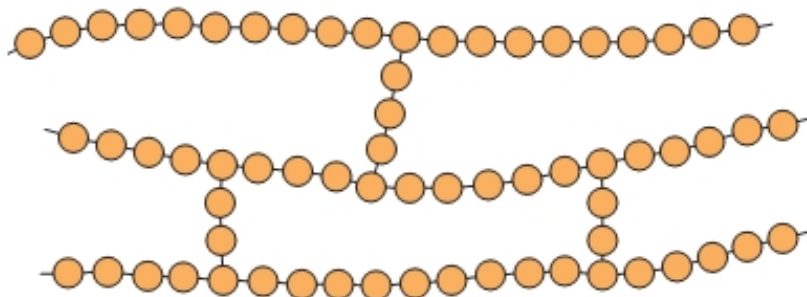
Mạch nhánh (branch)

VD: LDPE

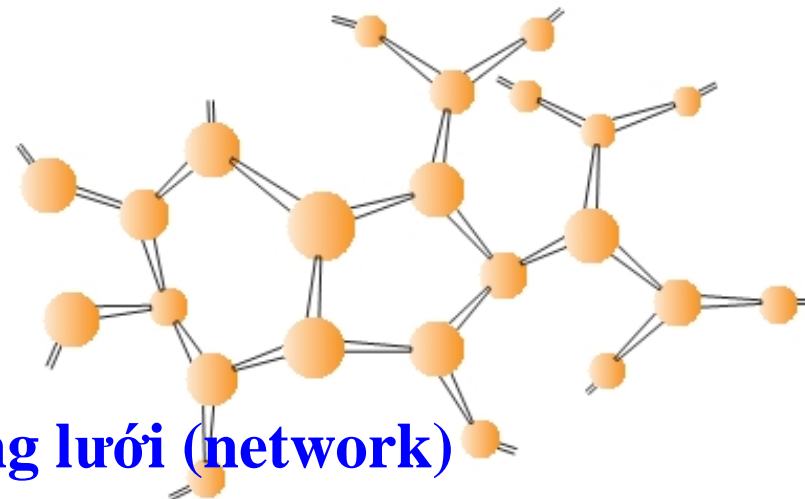
(b)

Liên kết ngang (crosslink)

VD: cao su lưu hóa



(c)



Mạng lưới (network)

VD: nhựa epoxy, phenol formaldehyde

(d)

COPOLYMER

+ Sắp xếp ngẫu nhiên (random)

VD: cao su SBR, NBR

+ Sắp xếp xen kẽ (alternating)

VD: nhựa PET

+ Sắp xếp theo nhóm (block)

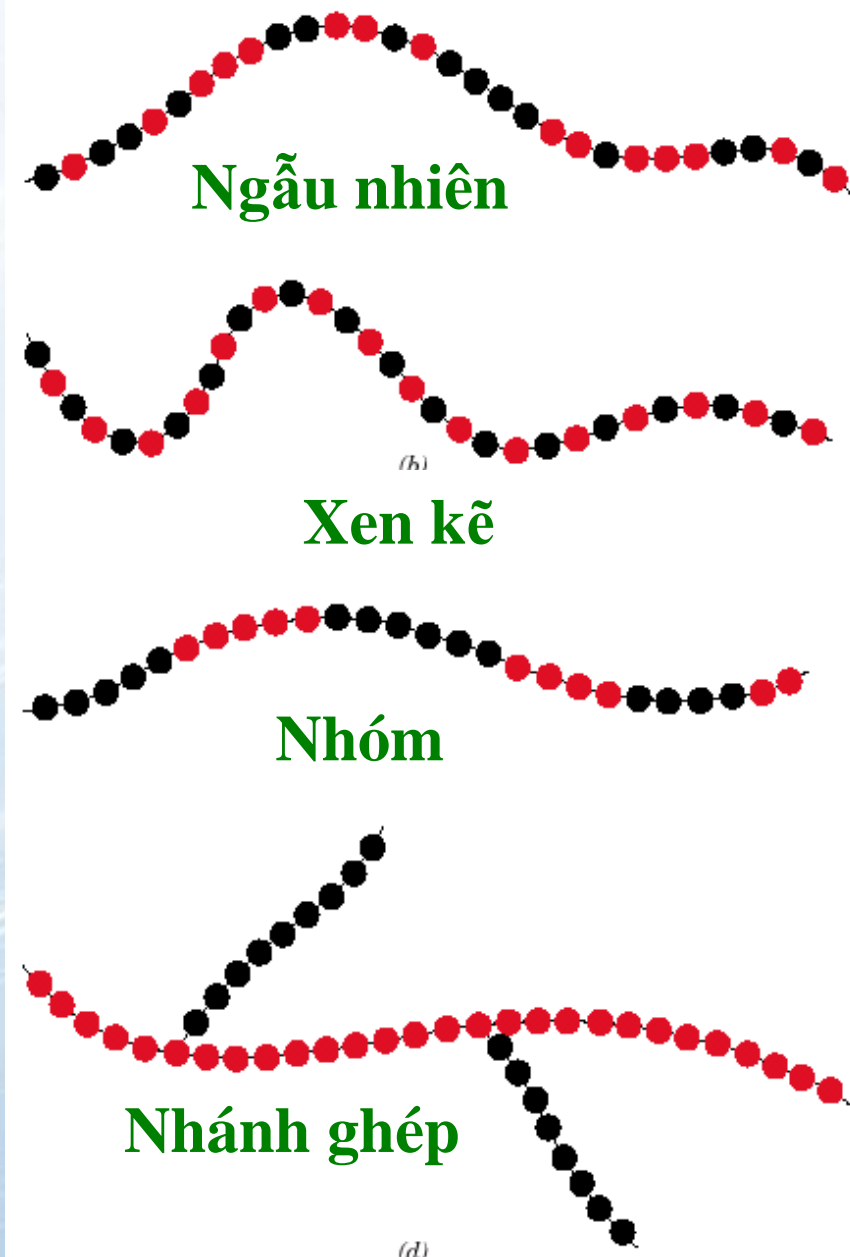
VD: Pluronic P123, triblock polymer



+ Sắp xếp dạng nhánh ghép (graft)

VD: HIPS (high-impact polystyrene)

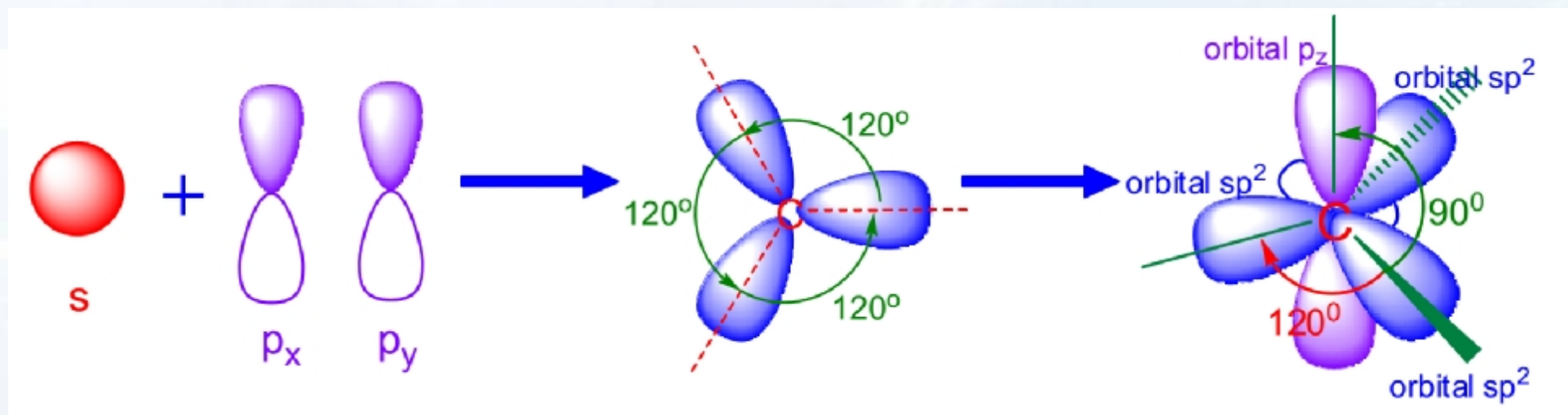
Tạo thành từ nhánh chính styrene và nhánh ghép butadien



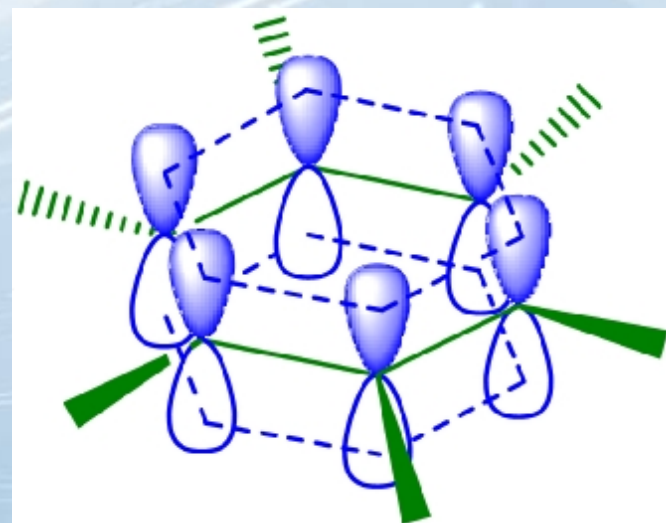
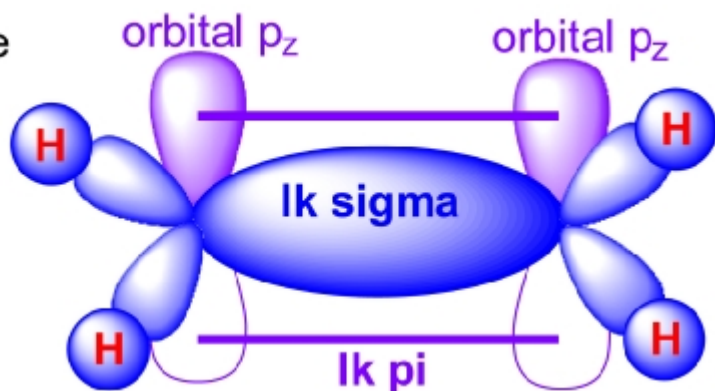
LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ POLYMER

Bao gồm các liên kết C-H, C-F, C-Cl, C-C, C=C, C≡C, C=O, C-N,...

Gồm các liên kết σ và liên kết π

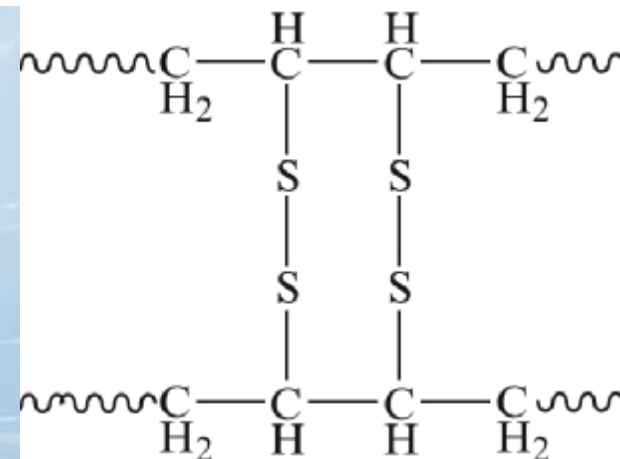
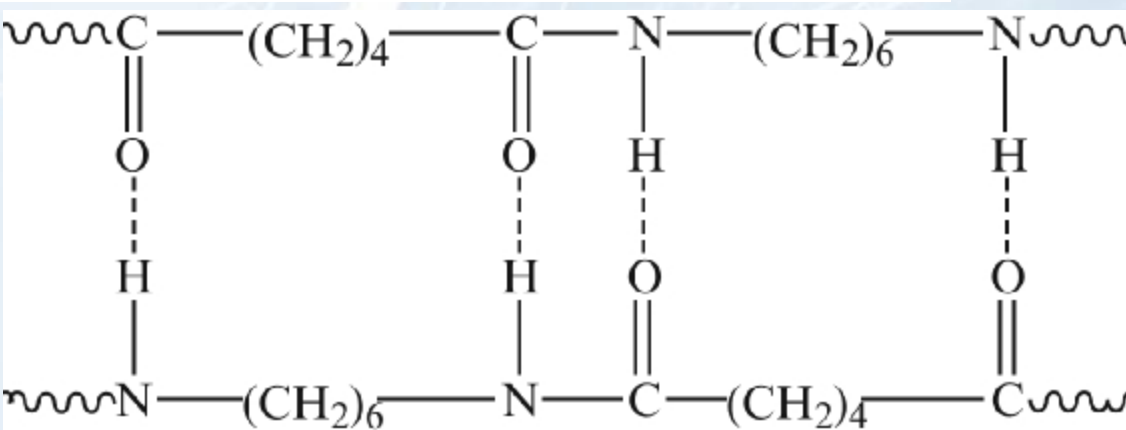
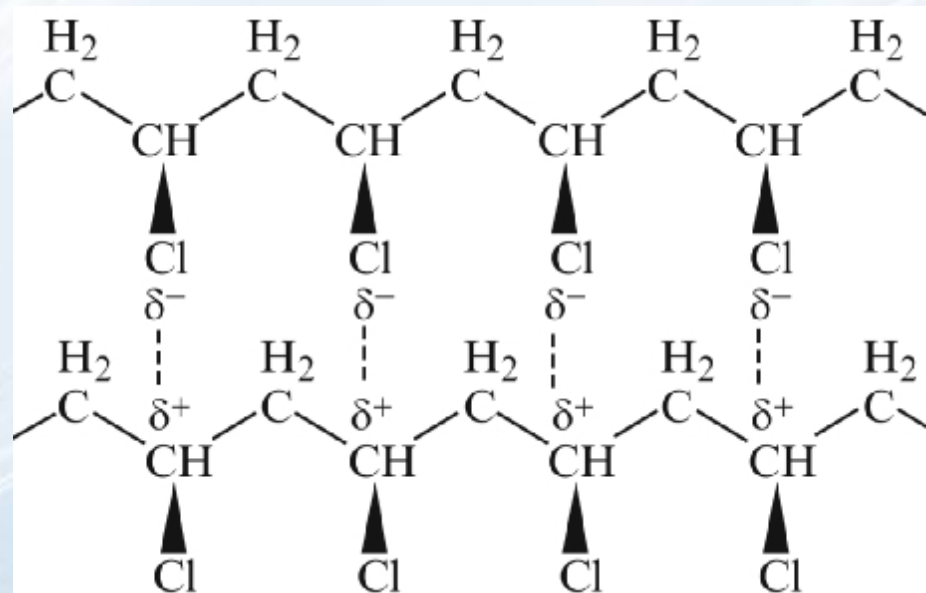
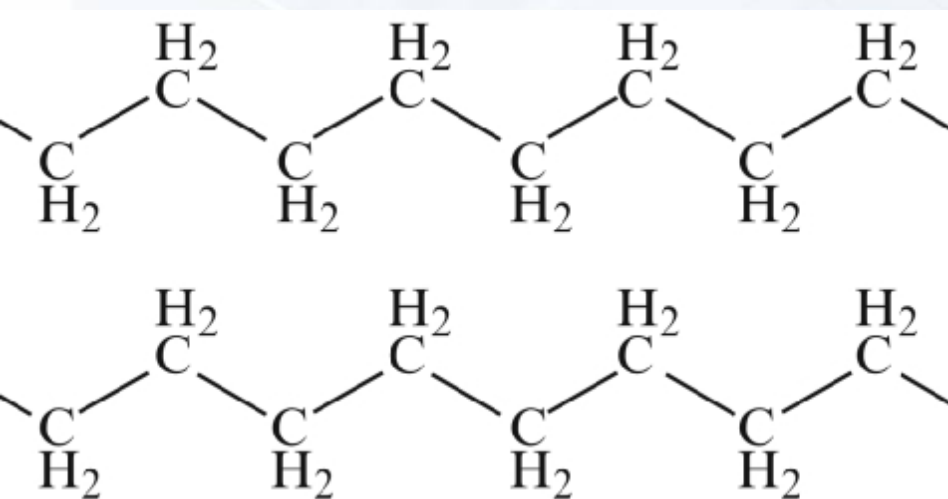


Ethylene



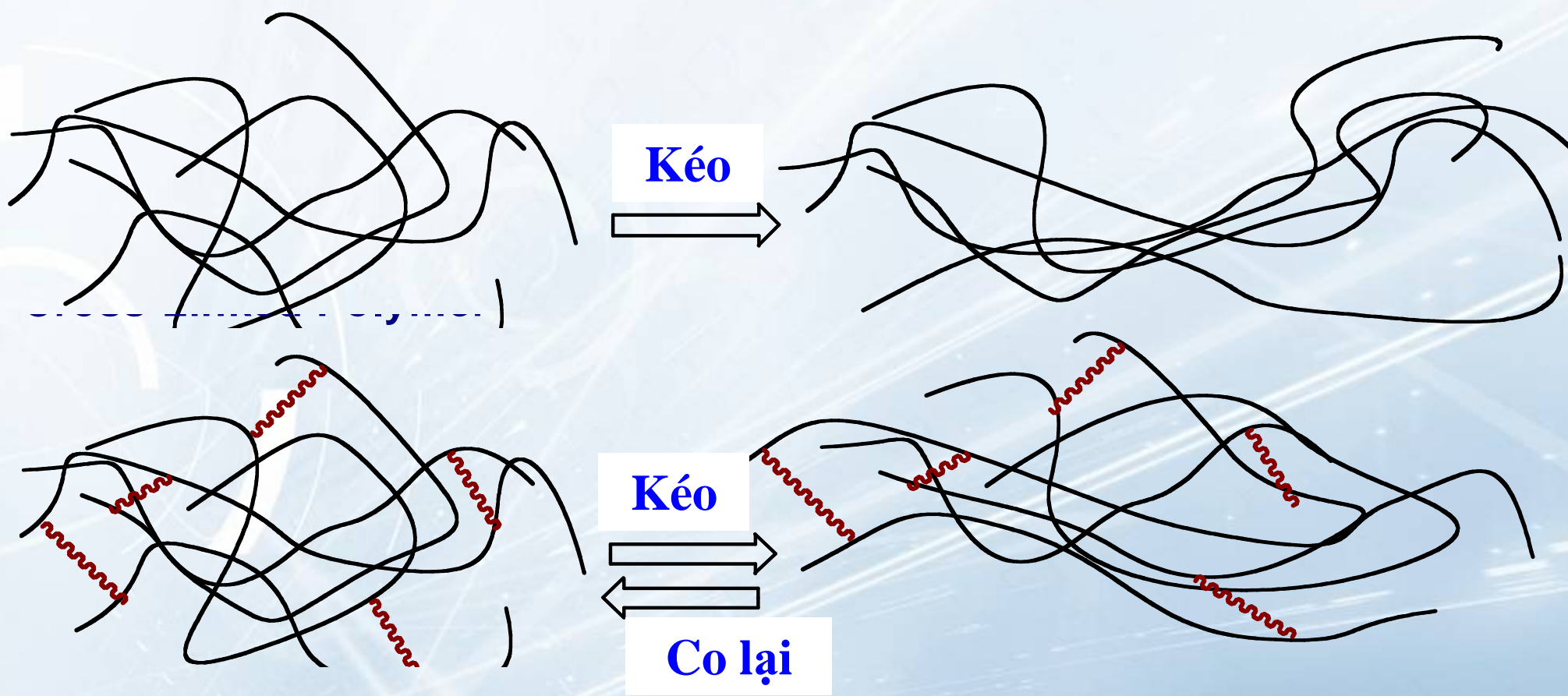
LIÊN KẾT CÁC MẠCH POLYMER

- ü Gồm liên kết Van der Waals, liên kết hydro, liên kết cộng hóa trị
- ü Liên kết ngang làm tăng độ bền nhiệt, độ bền cơ, khó hòa tan, giảm tính dẻo của vật liệu



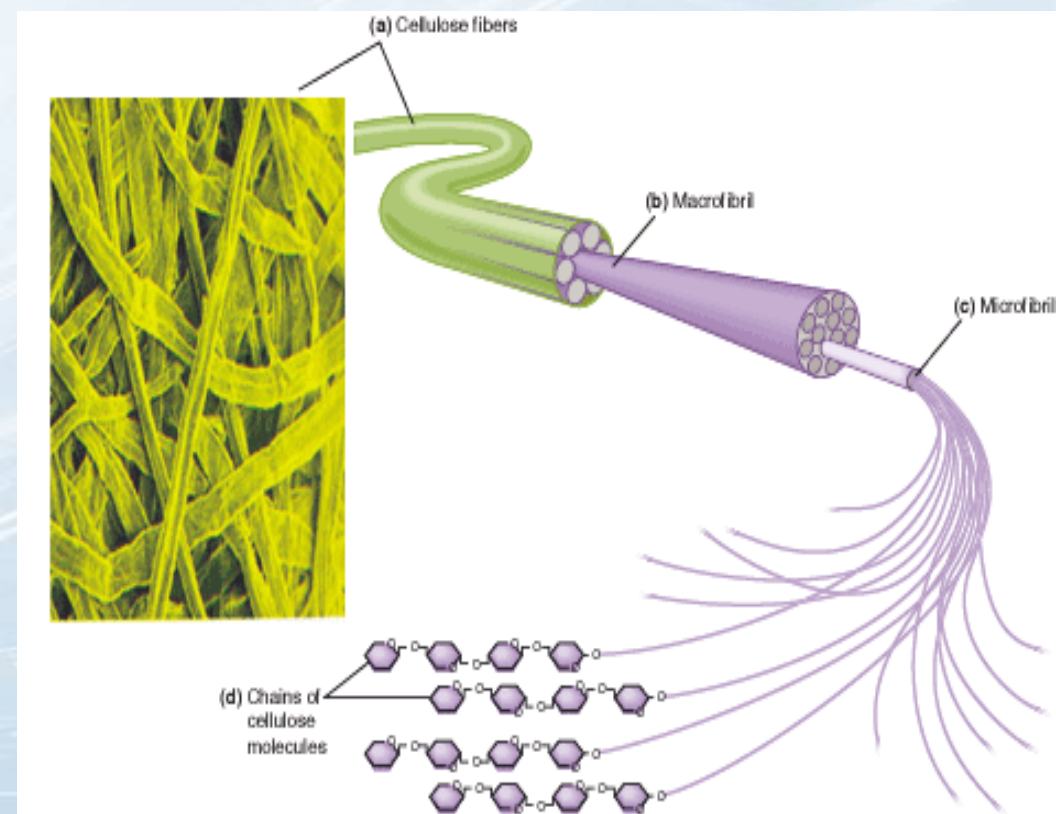
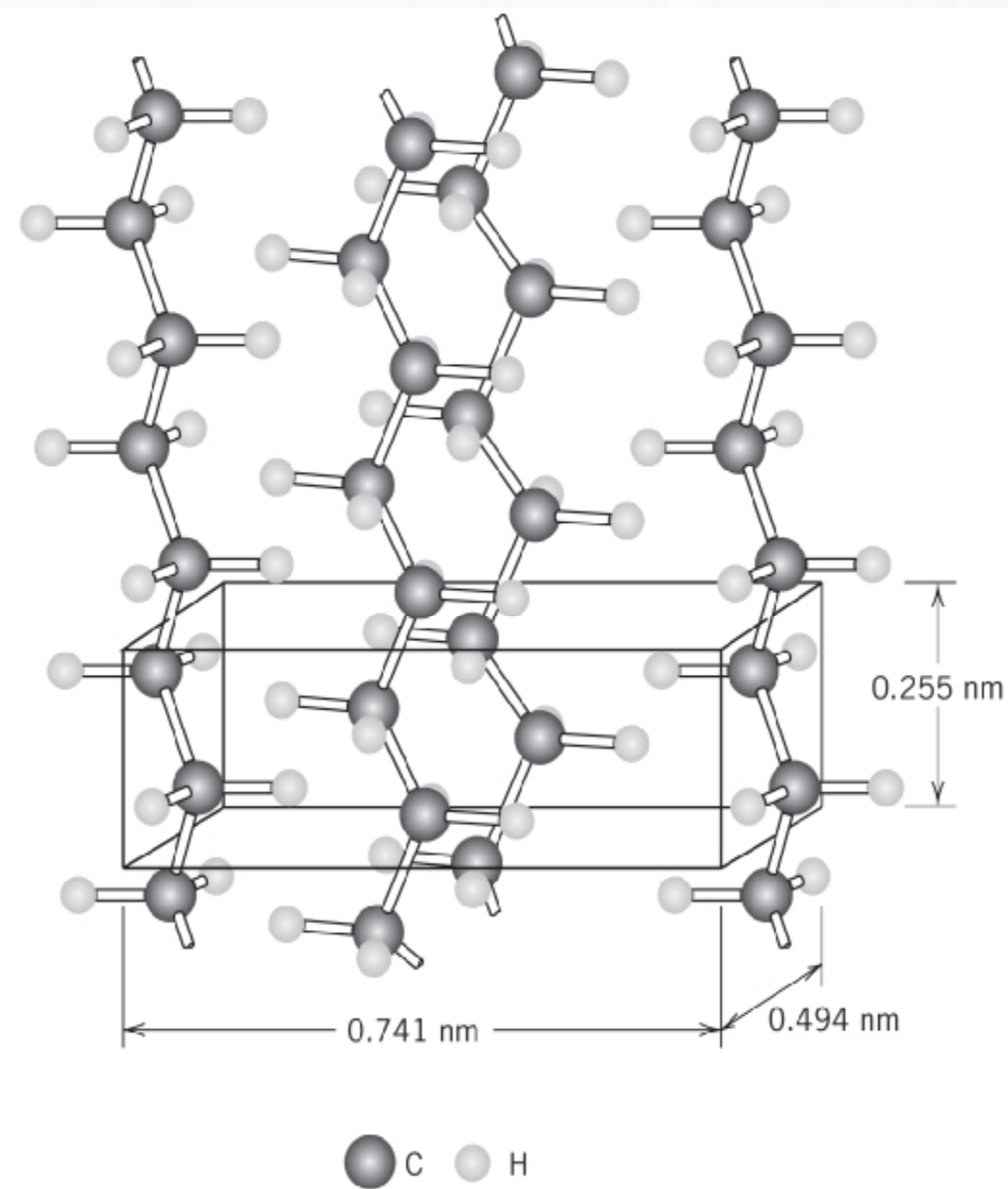
SỰ BIẾN DẠNG CỦA POLYMER

Khi có lực tác dụng, polymer bị biến dạng không thuận nghịch (mạch thẳng) hay thuận nghịch (mạch có liên kết ngang) ã tạo tính đàn hồi



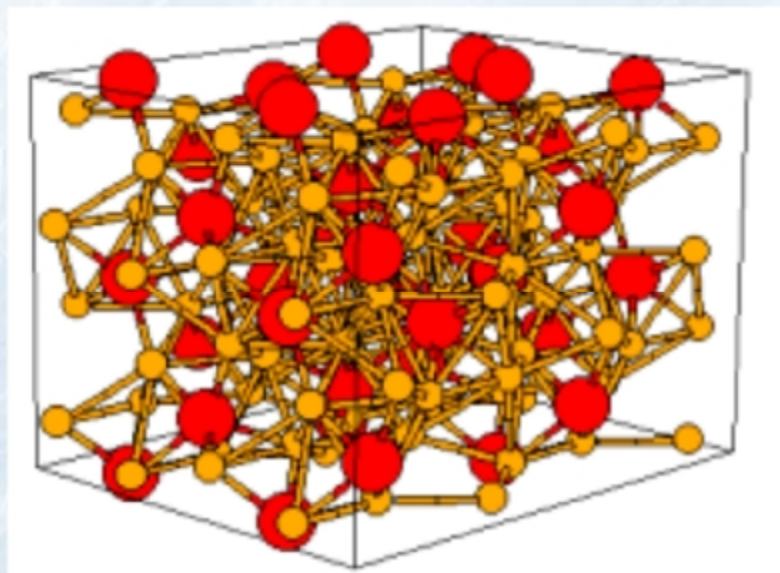
Với biến dạng thuận nghịch có 3 trường hợp: đàn hồi cao, hiện tượng hồi phục và hiện tượng trễ (hồi phục không hoàn toàn)

CẤU TRÚC TINH THỂ POLYMER



CẤU TRÚC TINH THỂ POLYMER

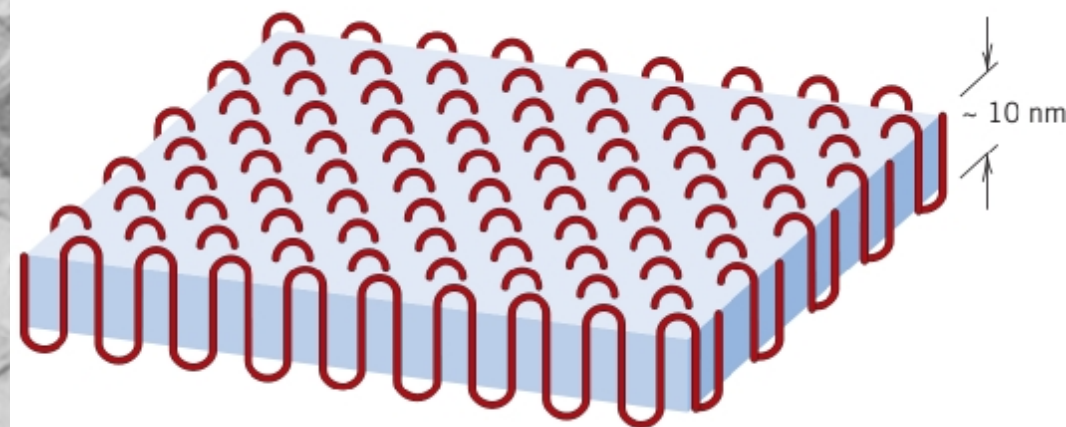
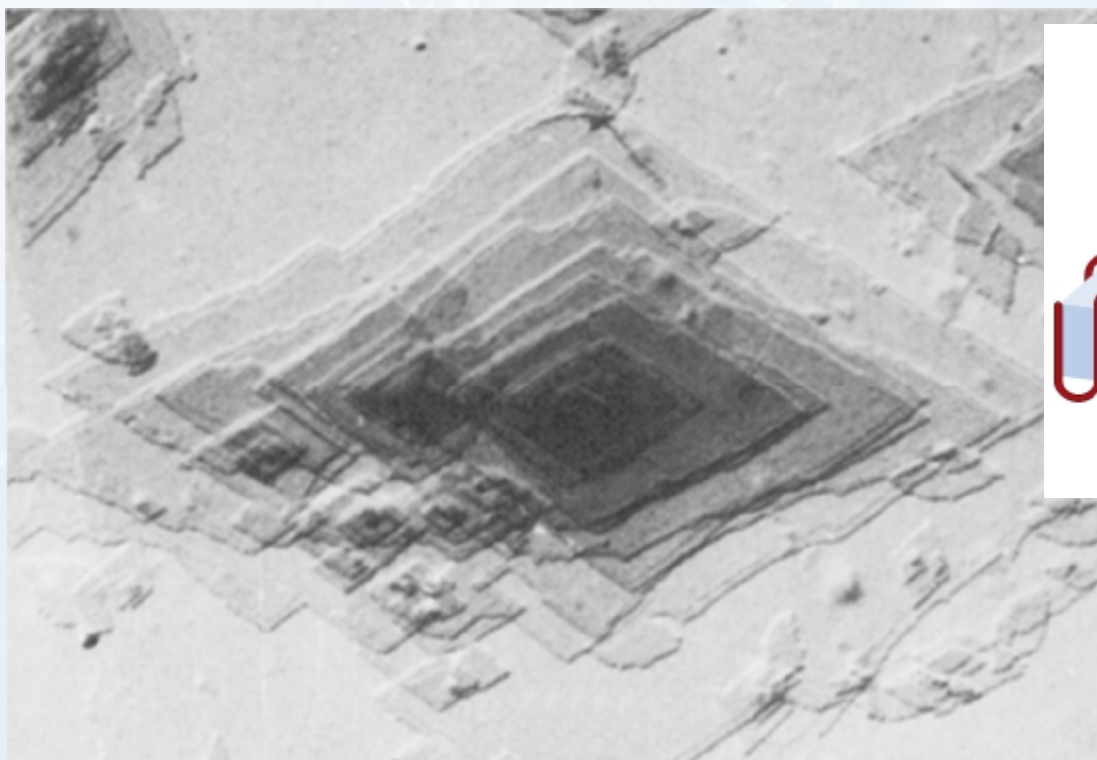
Polymer	Crystal Structure	Lattice Parameters (nm)
Polyethylene	Orthorhombic	$a_0 = 0.742$ $b_0 = 0.495$ $c_0 = 0.255$
Polypropylene	Orthorhombic	$a_0 = 1.450$ $b_0 = 0.569$ $c_0 = 0.740$
Polyvinyl chloride	Orthorhombic	$a_0 = 1.040$ $b_0 = 0.530$ $c_0 = 0.510$
Polyisoprene (cis)	Orthorhombic	$a_0 = 1.246$ $b_0 = 0.886$ $c_0 = 0.810$



Fe₃C – cấu trúc tinh thể trực thoi (Orthorhombic)

CẤU TRÚC TINH THỂ POLYMER

- Ø Ảnh chụp từ kính hiển vi điện tử của PE multilayered single crystals (chain-folded layers)
- Ø Quá trình hình thành đơn tinh thể PE phải được thực hiện chậm và điều khiển cẩn thận

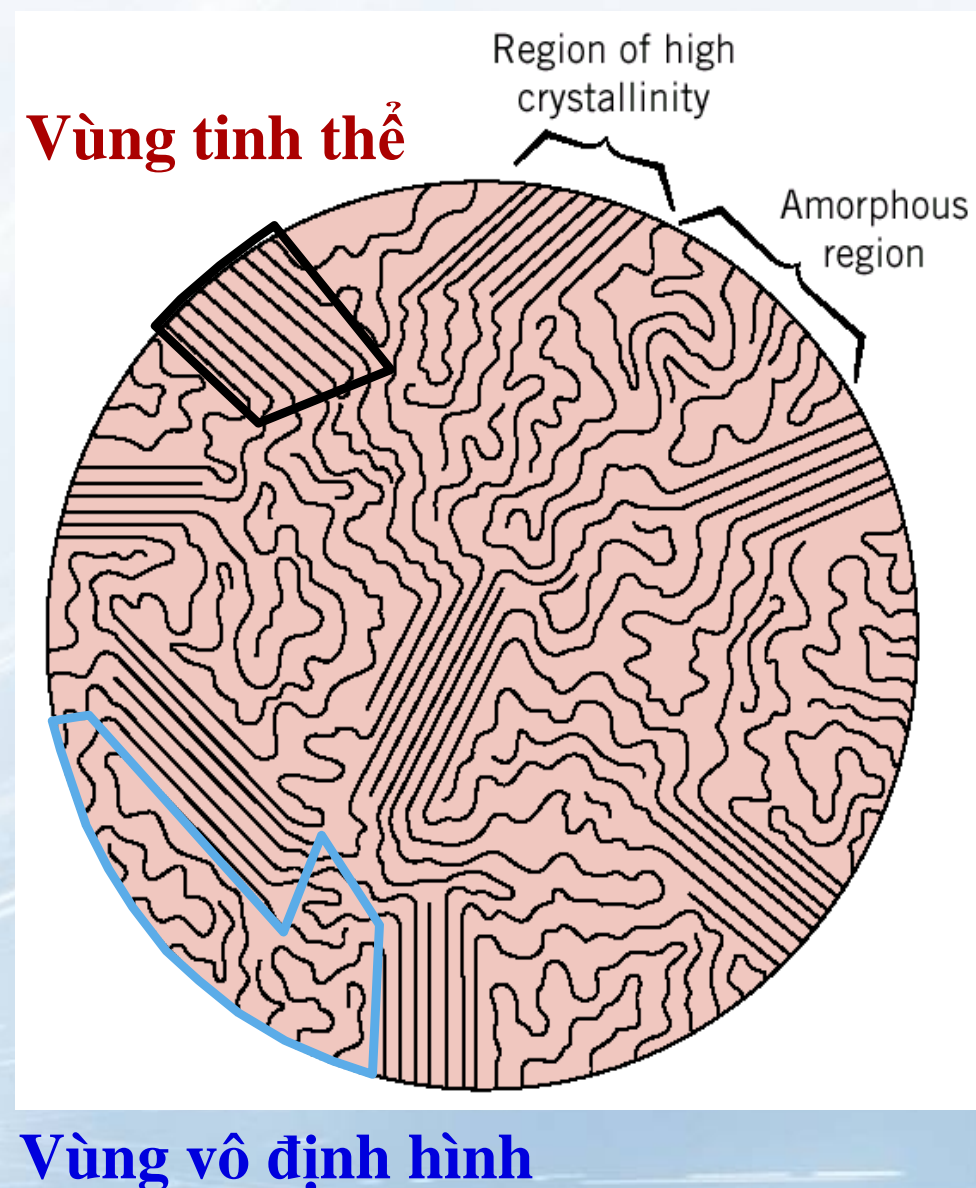


Cấu trúc chuỗi dạng nếp gấp tạo thành tấm mỏng

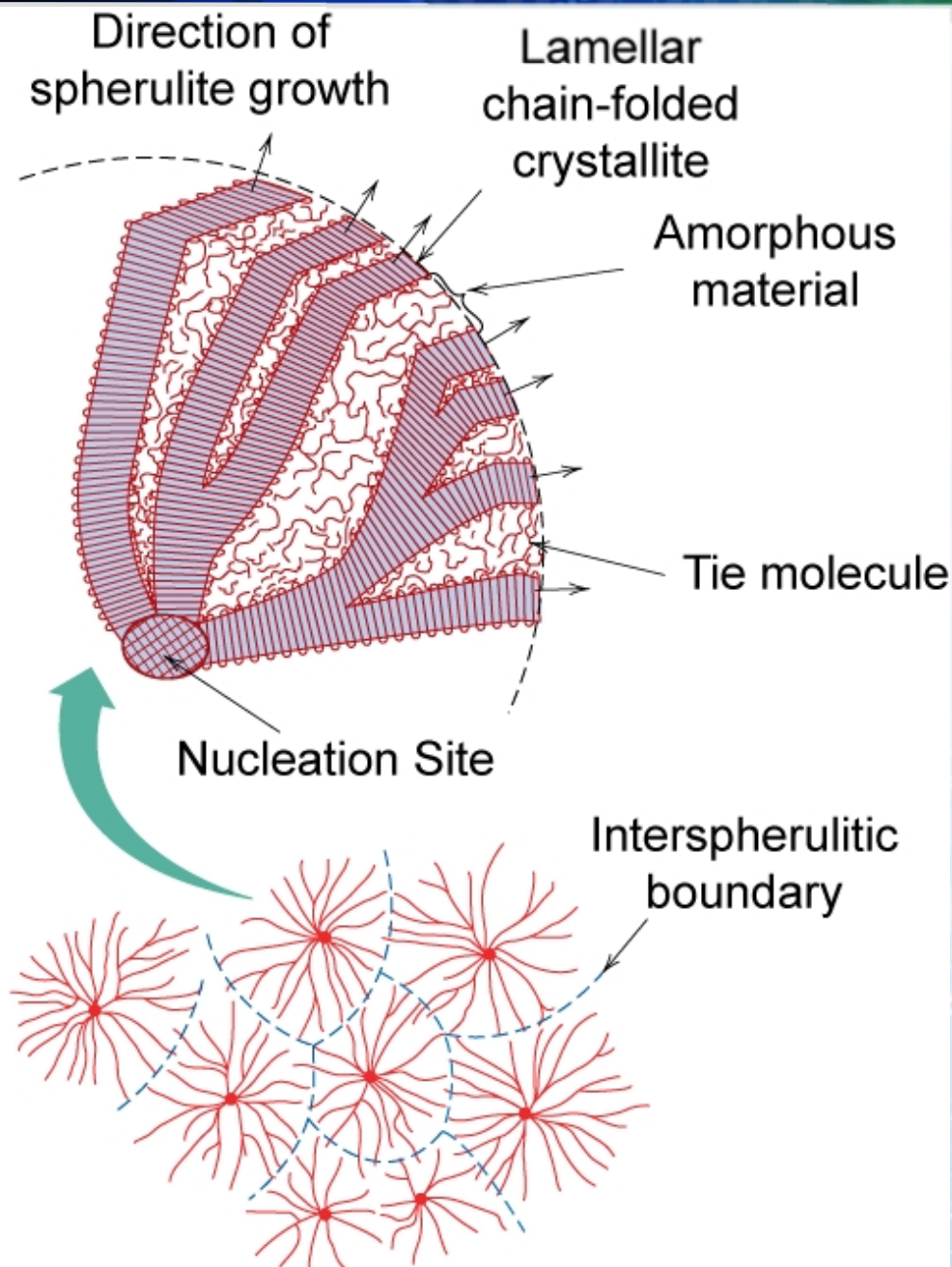
CẤU TRÚC TINH THỂ POLYMER

Polymer hiếm khi đạt 100% cấu trúc tinh thể

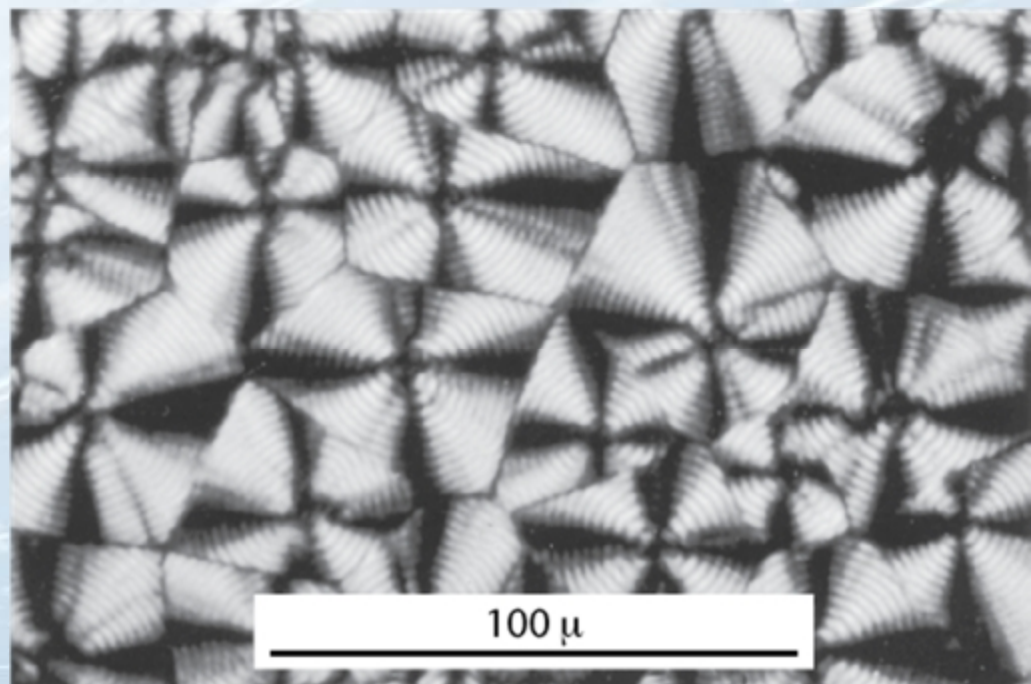
- ü Rất khó cho tất cả các các vùng của vật liệu mà các chuỗi sắp xếp thẳng hàng
- ü Độ tinh thể (Degree of crystallinity) được biểu diễn như là % tinh thể.
- ü Một vài tính chất vật lý phụ thuộc % tinh thể.
- ü Quá trình xử lý nhiệt phát triển vùng tinh thể và tăng % tinh thể



POLYMER BÁN KẾT TINH

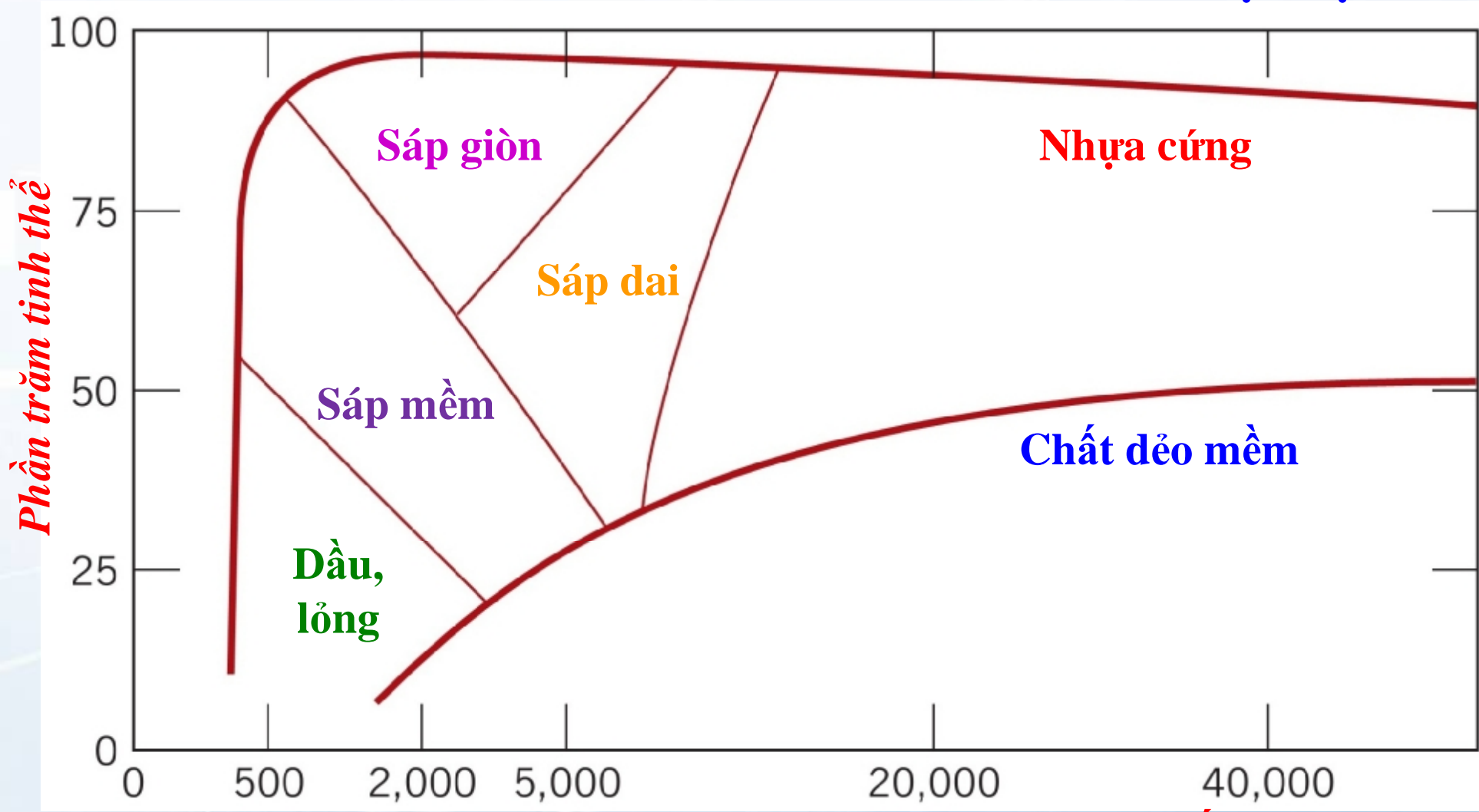


- ☞ Một vài bán tinh thể được hình thành ở dạng cầu
- ☹ Giữa những lớp đơn tinh thể là vùng vô định hình
- ☹ Tốc độ hình thành tinh thể hình cầu tương đối nhanh



ẢNH HƯỞNG CỦA ĐỘ TINH THỂ

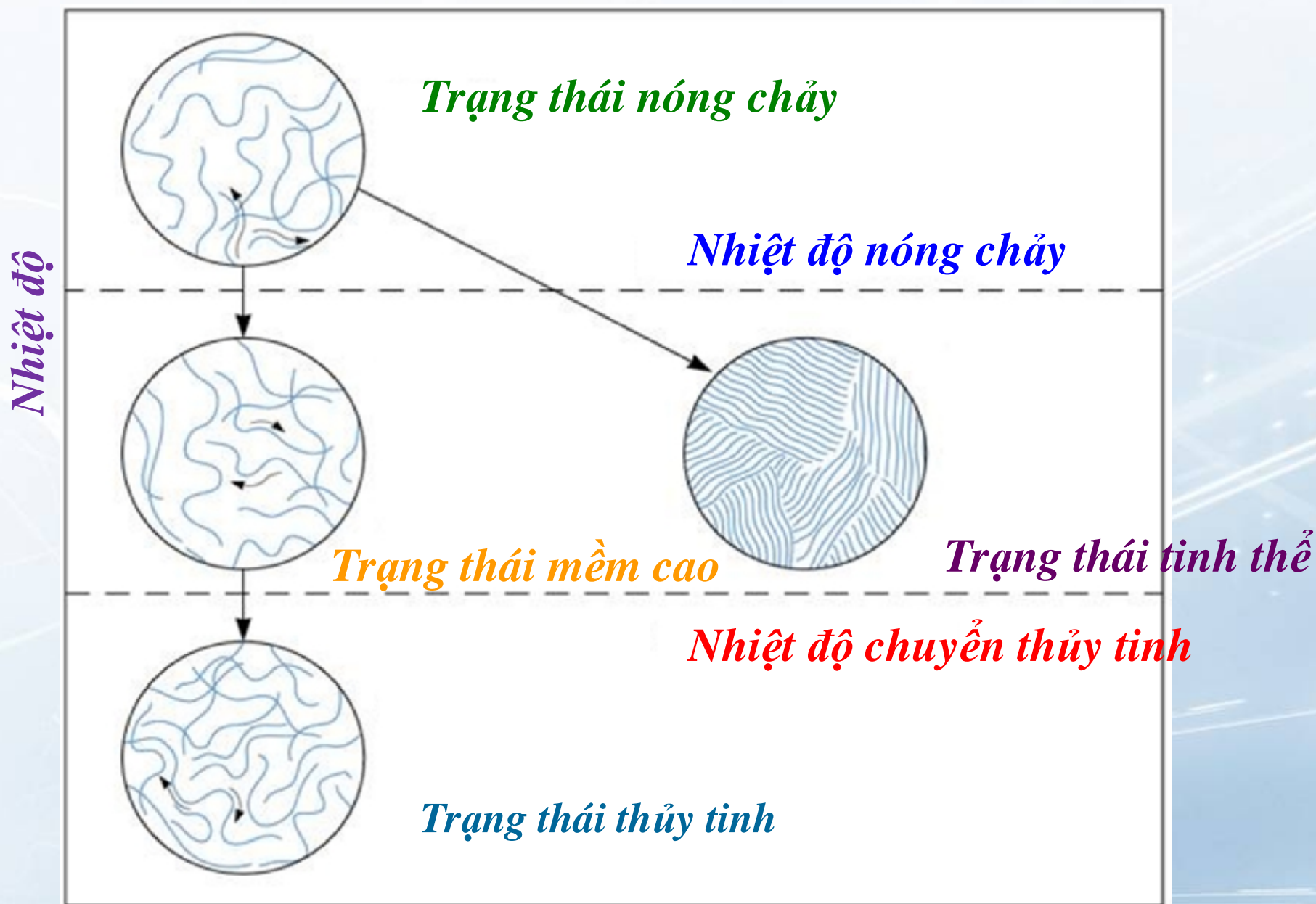
SV tự nhận xét !!



Khối lượng phân tử

Ảnh hưởng của độ tinh thể và khối lượng phân tử lên tính chất của PE

TRẠNG THÁI CỦA POLYMER THEO T



TRẠNG THÁI NÓNG CHẢY

Hiện tượng nóng chảy được giải thích là do sự phá hủy của các liên kết yếu Van der Waals giữa các mạch và cấu trúc polymer **không còn trật tự**. Vậy mọi yếu tố làm giảm liên kết yếu này đều làm giảm ***nhiệt độ nóng chảy*** (T_m).

- **Mạch nhánh:** giảm hiệu quả sắp xếp của mạch, **độ mạch nhánh tăng, T_m giảm.**
 - **Khối lượng phân tử tăng: T_m tăng** do phần cuối của mạch là phần tự do dao động, nếu chiều dài mạch tăng lên, số cuối mạch giảm đi, năng lượng tăng.
- Ø T_m của polymer nằm trong một **khoảng nhất định** chứ không phải tại một giá trị nhất định do bản chất polymer **không đồng nhất**.

TRẠNG THÁI THỦY TINH

Trạng thái thủy tinh (của polymer vô định hình và polymer bán kết tinh)

là trạng thái mà chỉ có những nguyên tử, phân tử chuyển động quanh vị trí cân bằng của nó. Ở trạng thái thủy tinh vật liệu rất **cứng và giòn**.

Các yếu tố ảnh hưởng đến *nhiệt độ chuyển thủy tinh* (T_g):

- ü *Độ mềm dẻo của mạch*: độ mềm dẻo giảm, T_g tăng
- ü *Kích thước nhóm thế*: kích thước nhóm thế càng lớn, độ linh động càng giảm, T_g tăng
- ü *Độ phân cực của nhóm thế*: nhóm thế càng phân cực, T_g càng tăng
- ü *Khối lượng phân tử*: khối lượng phân tử càng lớn T_g tăng. Nhưng tăng đến giá trị nhất định, khi khối lượng phân tử tăng T_g không đổi.

TRẠNG THÁI KẾT TINH & MỀM CAO

Trạng thái kết tinh: làm mất tính chất đàn hồi cao, tăng độ cứng, tăng modul đàn hồi và làm giảm khả năng biến dạng của polymer.

Trạng thái mềm cao (chất dẻo): là trạng thái đặc biệt chỉ có ở polymer, có tính chất nằm giữa trạng thái rắn và lỏng, có khả năng thay đổi và phục hồi hình dạng lớn dưới tác dụng của một lực nhỏ (cao su)

→ Cần xác định *nhiệt độ nóng chảy* và *nhiệt độ chuyển thủy tinh* của chất dẻo để xác định *nhiệt độ làm việc thích hợp*.

VD: T_g & T_m MỘT SỐ POLYMER

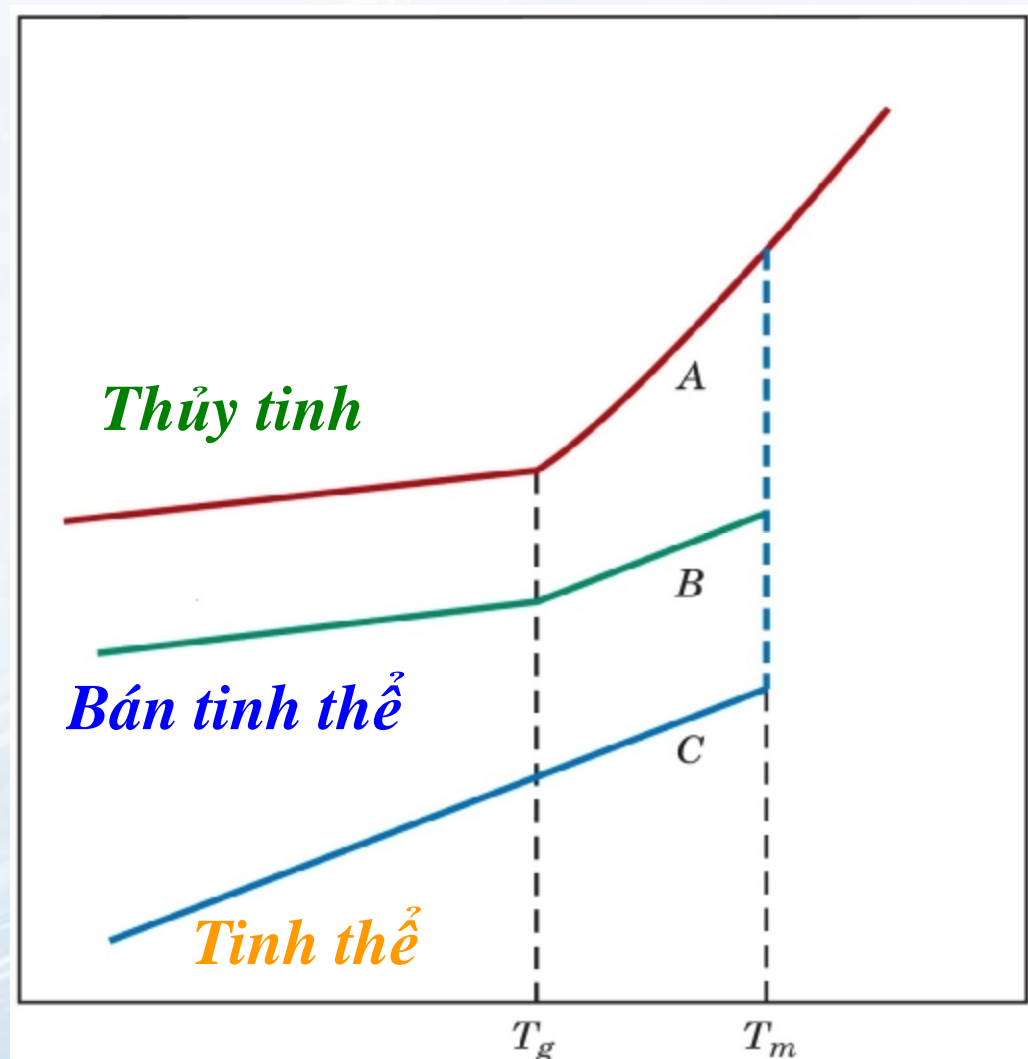
Polymer	Nhiệt độ chuyển thủy tinh [$^{\circ}\text{C}$]	Nhiệt độ nóng chảy [$^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)]
Polyethylene (low density)	-110 (-165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	-97 (-140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	-90 (-130)	137 (279)
Polypropylene	-18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	69 (155)	265 (510)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

So sánh và giải thích lý do khác biệt T_g & T_m của các polymer!!

SỰ THAY ĐỔI KHỐI LƯỢNG RIÊNG

SV tự nhận xét !!

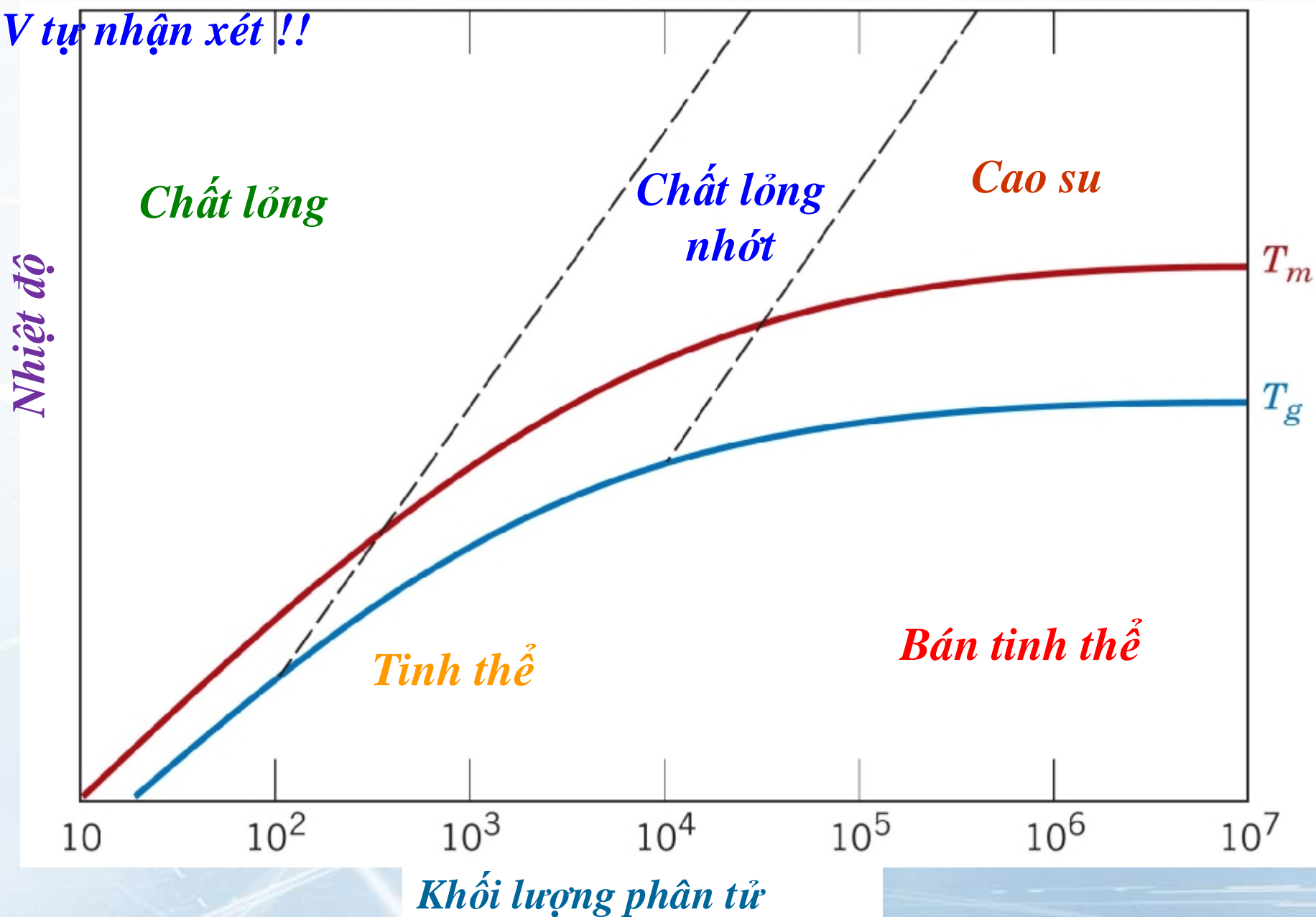
Thể tích riêng



Nhiệt độ

ẢNH HƯỞNG CỦA K. LƯỢNG POLYMER

SV tự nhận xét !!



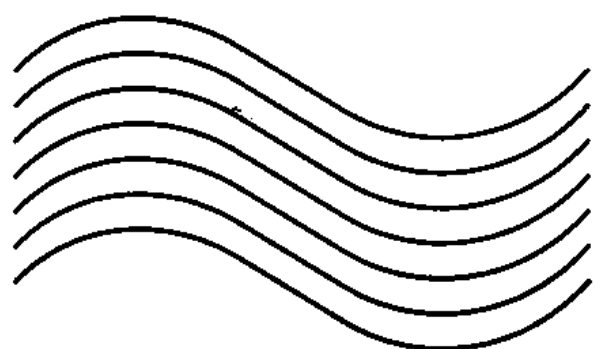
NHỰA NHIỆT DẸO

Ø *Nhựa nhiệt dẻo (thermoplastic)* là một loại nhựa chảy mềm thành chất lỏng dưới tác dụng của nhiệt độ cao và đóng rắn lại khi làm nguội

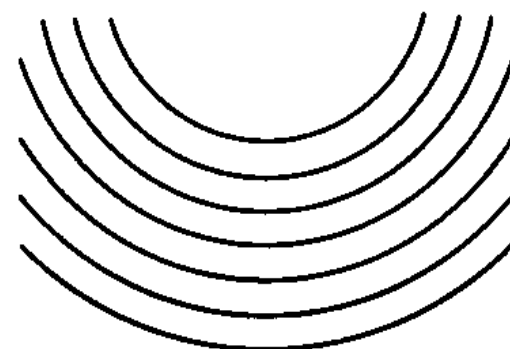
Û Nhựa nhiệt dẻo gồm nhiều chuỗi phân tử liên kết với nhau bằng các liên kết Van der Waals yếu, liên kết hiđrô, tương tác giữa các nhóm phân cực và cả sự xếp chồng của các vòng thơm.

→ *Có khả năng tái chế*

VD: PE, PP, PS, ABS, SB, PVC, PVAc, PET, Nylon,...



→
HEAT



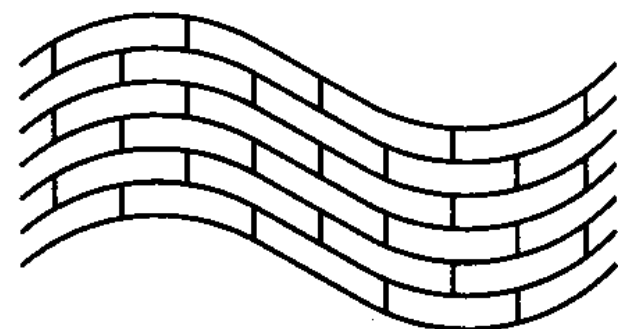
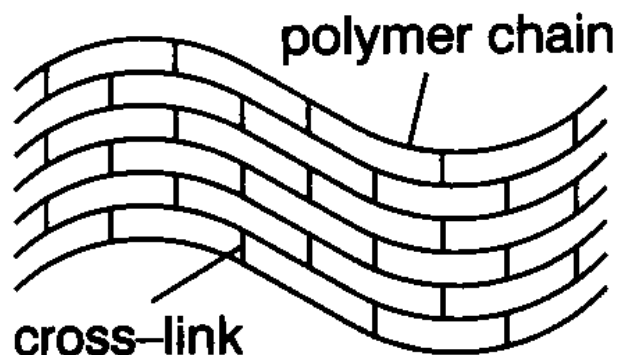
NHỰA NHIỆT RẮN

Nhựa nhiệt rắn (thermosetting plastic) là loại nhựa khi gia nhiệt sẽ rắn cứng, không thay đổi hình dạng do cấu trúc polymer cố định, nếu tiếp tục gia nhiệt nó sẽ **bị phá hủy** hơn là nóng chảy.

Lý do: mức độ liên kết ngang (crosslink) cao nên có độ cứng hóa học và bền nhiệt (thường trên 200 °C).

VD: nhựa phenol-formaldehyde, nhựa epoxy, cao su lưu hóa,...

Nhược điểm: **khó tái chế** → cách tận dụng??



KÝ HIỆU NHỰA CÓ THỂ TÀI CHẾ



© CNET Networks

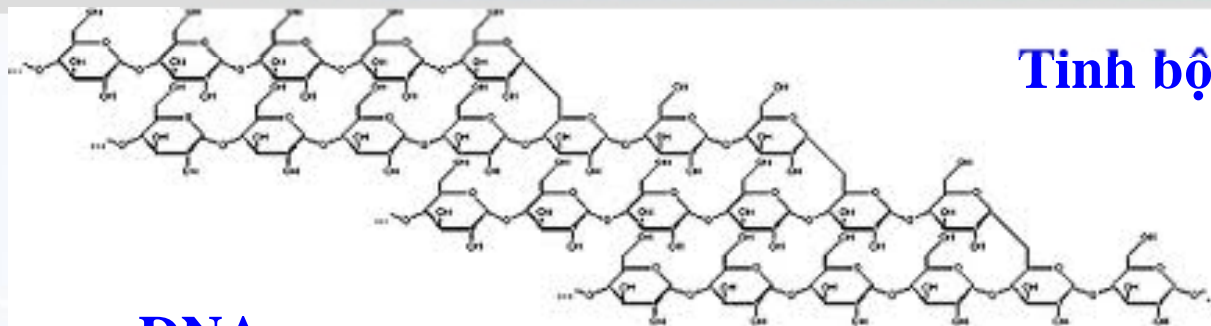


KÝ HIỆU NHỰA CÓ THỂ TÁI CHẾ



POLYMER TRONG SINH VẬT HỌC

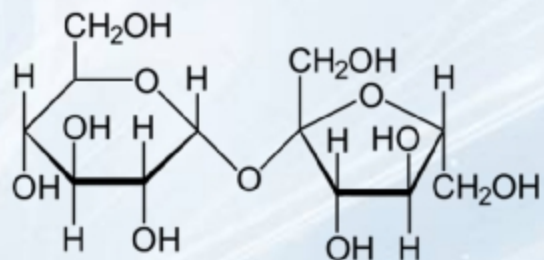
Tinh bột - Starch



DNA



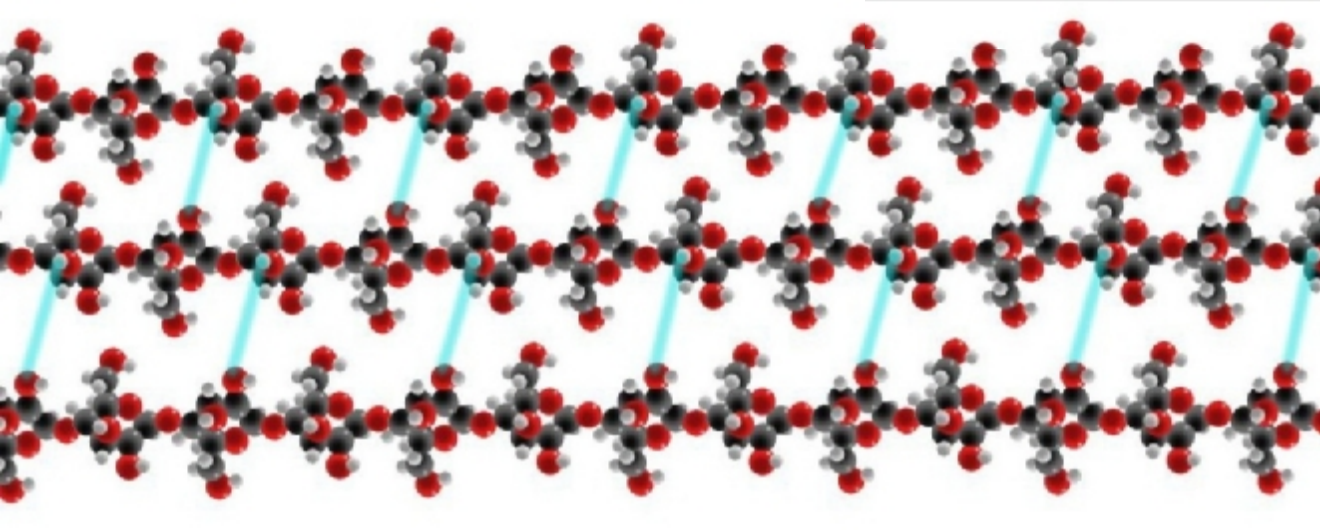
Đường



Protein



COTTON

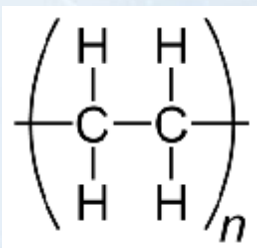
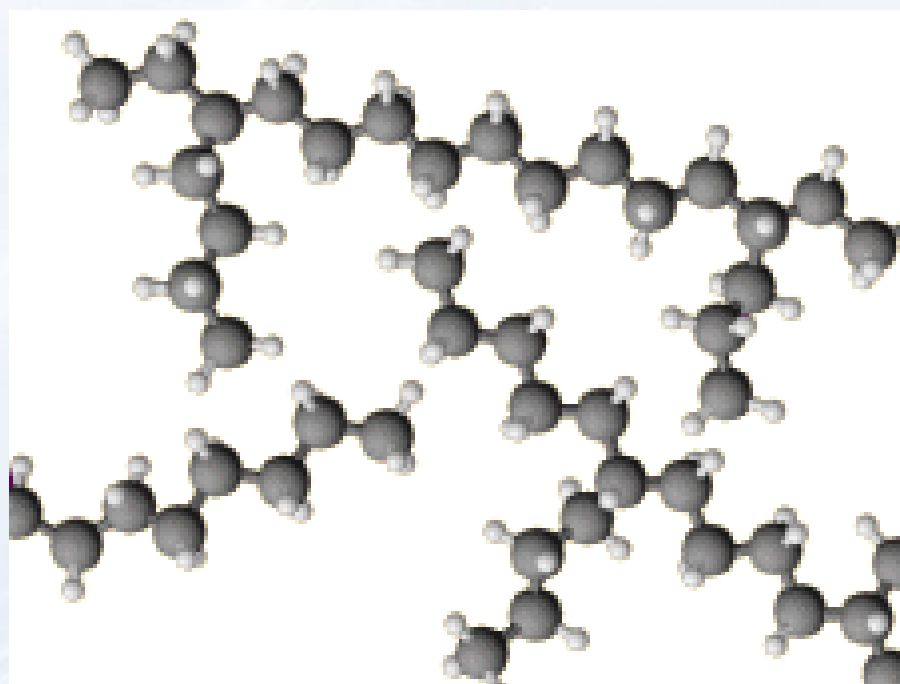


Chuỗi dài xellulozo' (cellulose) với liên kết H

**Xellulozo' là vật liệu hữu cơ phổ biến nhất trên trái đất.
Tạo thành gỗ, giấy, sợi bông**

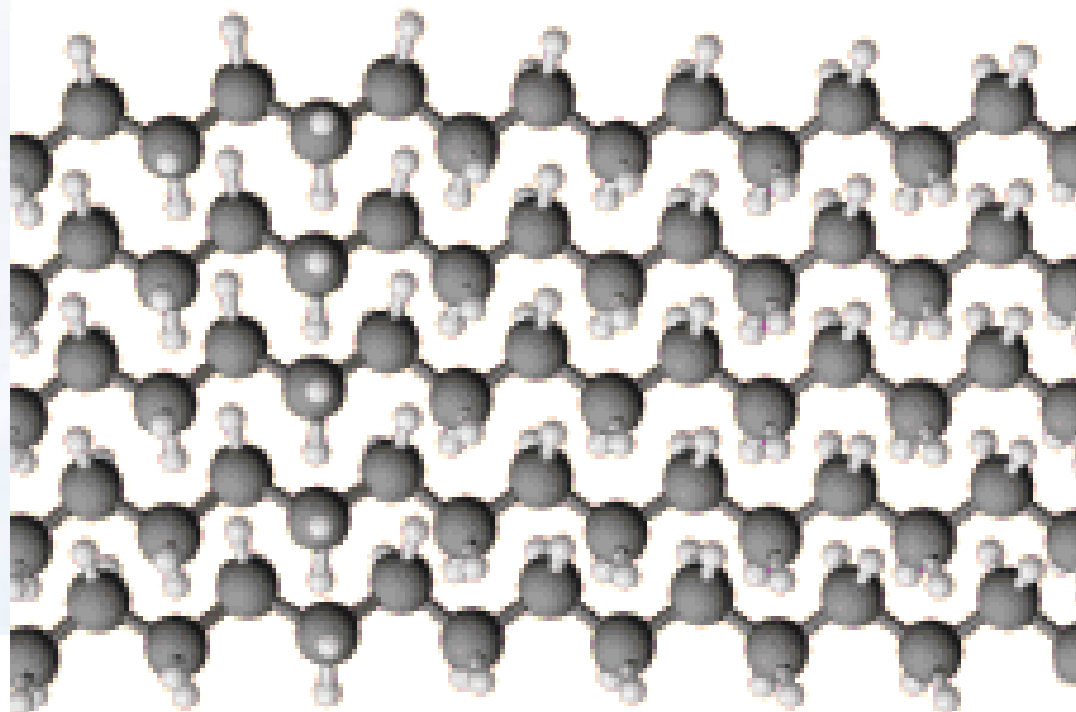
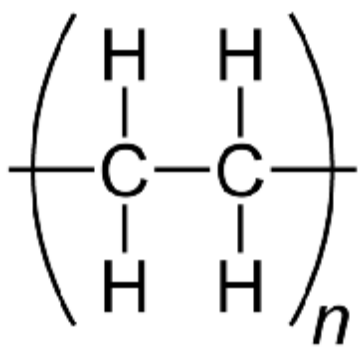
LOW-DENSITY POLYETHYLENE (LDPE)

Độ trùng hợp: 1000 - 2000



HIGH-DENSITY POLYETHYLENE (HDPE)

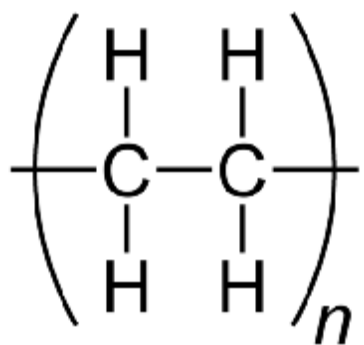
Độ trùng hợp: 10,000 – 100,000



UHMWPE

Ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE)

Độ trùng hợp: 2-6 million



Nón bảo hộ

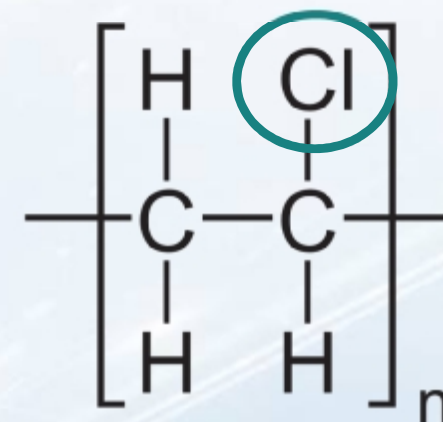


Thay thế khớp
xương

Bánh răng



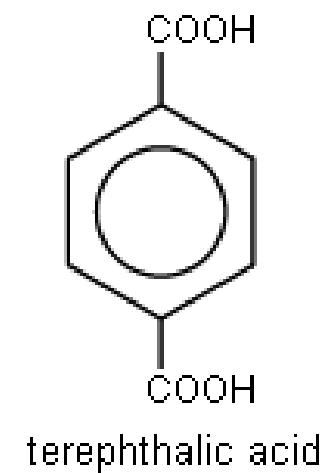
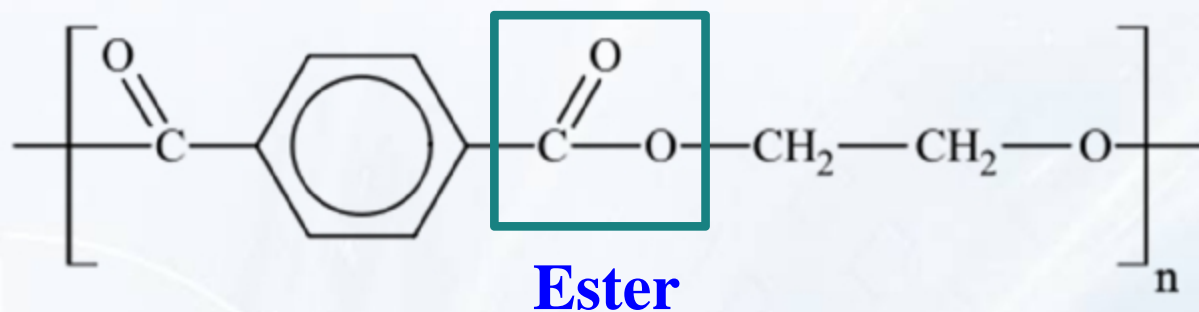
PVC – POLYVINYL CHLORIDE



Độ trùng hợp: 4,000 – 5,000

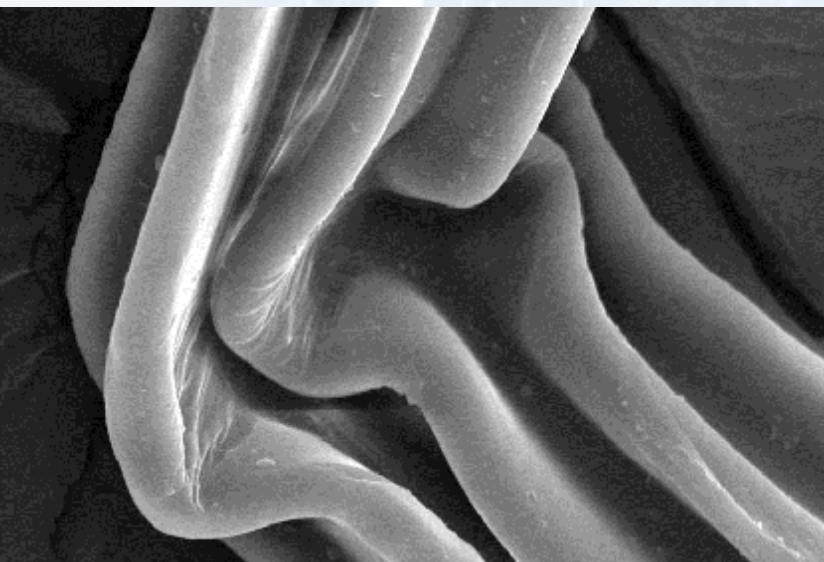
Khả phân cực à Liên kết ngang mạnh

PETE – “POLYESTER”

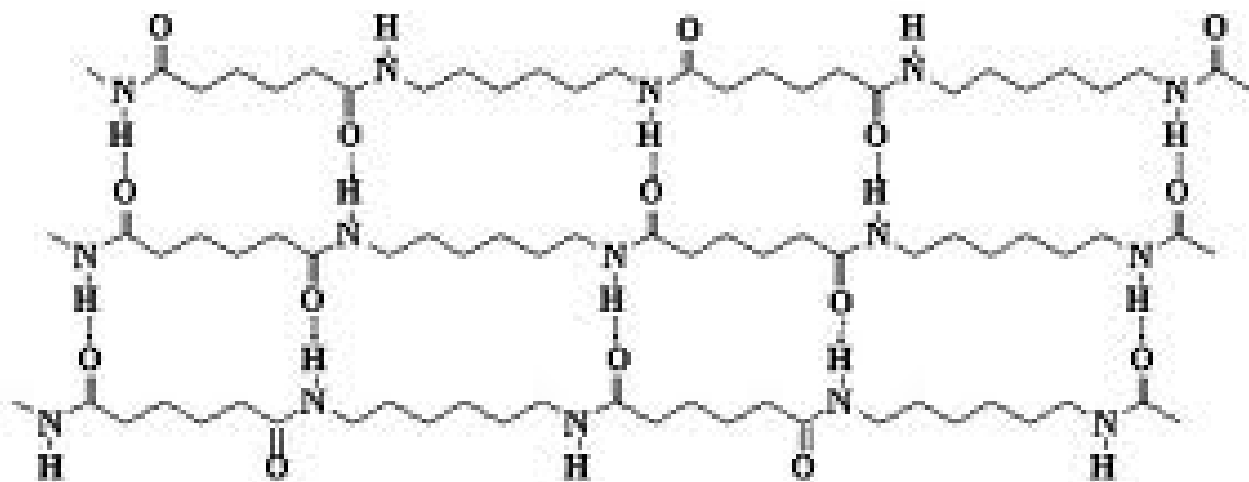
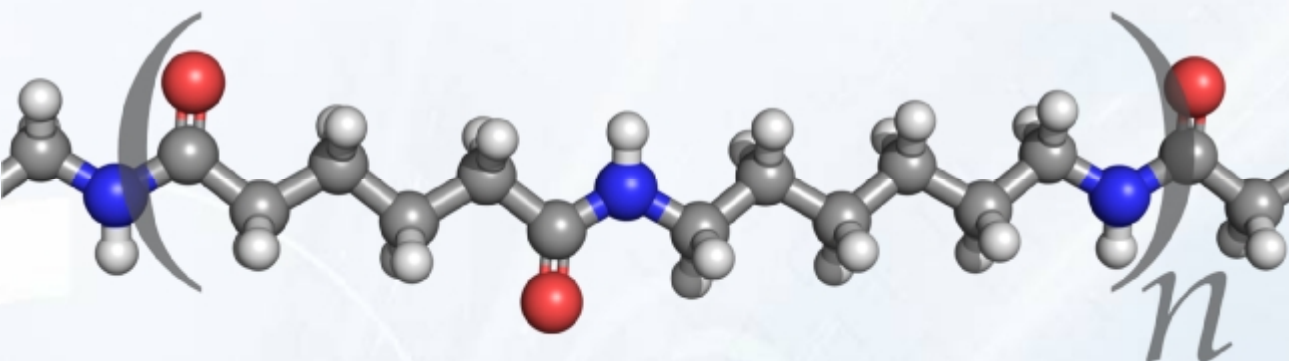


Polyethylene Terephthalate

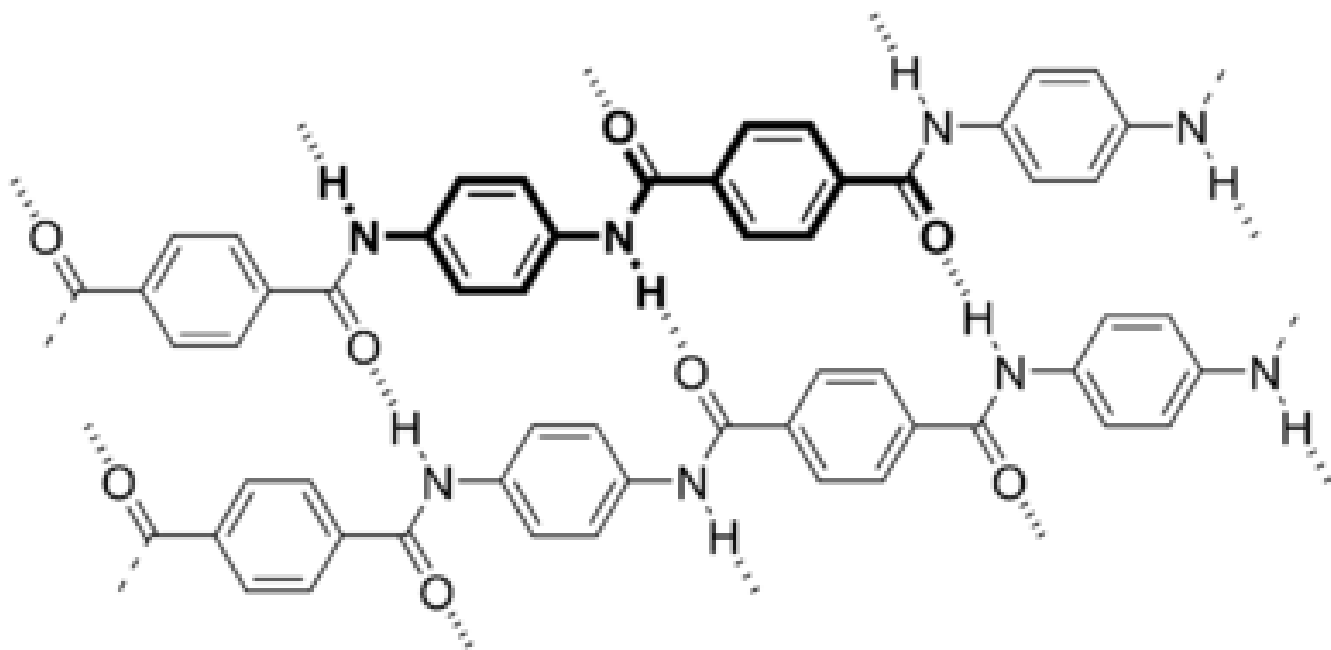
Độ trùng hợp: 4,000 – 8,000



NYLON – POLYAMIT



KEVLAR

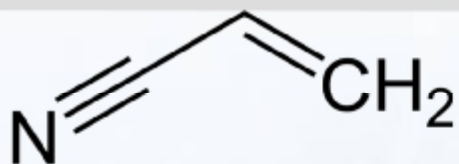


**Liên kết cộng hóa trị mạnh và
liên kết H**

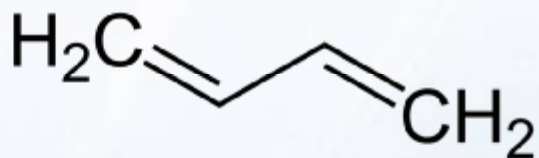
Ứng dụng làm vật liệu bảo vệ



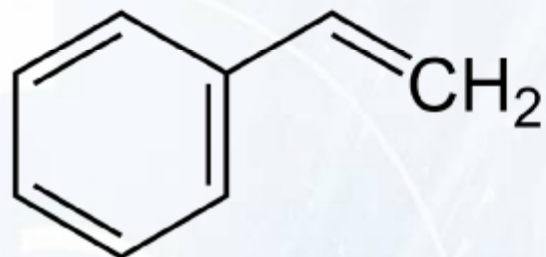
NHỰA ABS



acrylonitrile



1,3-butadiene



styrene



Acrylonitrin butadien styren (ABS) có công thức hóa học $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$ là một loại nhựa nhiệt dẻo

Ưu điểm: nhẹ, cứng, dễ uốn, chịu va đập tốt

Ứng dụng: làm ống, dụng cụ âm nhạc, đầu gậy đánh golf, các bộ phận tự động, vỏ bánh răng, lớp bảo vệ đầu hộp số, đồ chơi, *trong mạ điện*,...