

Biên soạn: TS. GVC. VĂN PHẠM ĐAN THỦY (Chủ biên)
ThS. GVC. NGUYỄN MINH TRÍ

GIÁO TRÌNH
HÓA HỌC VÀ
HÓA LÝ POLYMER



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC CẦN THƠ
2020

**BIÊN MỤC TRƯỚC XUẤT BẢN THỰC HIỆN BỞI
TRUNG TÂM HỌC LIỆU TRƯỜNG ĐẠI HỌC CẦN THƠ**

Văn, Phạm Đan Thủy

Giáo trình hóa học và hóa lý Polymer / Văn Phạm Đan Thủy (chủ biên), Nguyễn Minh Trí .-
Cần Thơ : Nxb. Đại học Cần Thơ, 2020

166 tr. : minh họa ; 24 cm

Sách có danh mục tài liệu tham khảo

ISBN: 9786049653650

1. Physical chemistry -- Textbook 2. Hóa lý Polymer

I. Nhan đề. II. Nguyễn, Minh Trí

541.3 – DDC 23

MFN 236270

Th523

LỜI GIỚI THIỆU

Nhằm góp phần làm phong phú thêm nguồn tư liệu phục vụ nghiên cứu, học tập cho bạn đọc trong nước và sinh viên Trường Đại học Cần Thơ, Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ xin được phép ấn hành và giới thiệu cùng bạn đọc giáo trình “Hóa học và Hóa lý Polymer” biên soạn bởi nhóm tác giả TS. GVC. Văn Phạm Đan Thủy và ThS. GVC. Nguyễn Minh Trí.

Giáo trình gồm 7 chương và 3 bài thực hành với hơn 150 trang. Nội dung các chương giới thiệu một số khái niệm cơ bản, phân tử lượng trung bình của polymer, phản ứng polymer hóa mạch, phản ứng polymer hóa bậc, các kỹ thuật polymer hóa, các trạng thái của polymer, và đặc tính của polymer.

Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ chân thành cảm ơn Tác giả và sự đóng góp ý kiến của quý Thầy Cô trong Hội đồng thẩm định Trường Đại học Cần Thơ để giáo trình “Hóa học và Hóa lý Polymer” được ra mắt bạn đọc.

Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ trân trọng giới thiệu đến giảng viên, sinh viên và bạn đọc giáo trình này.

Chân thành cảm ơn!

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC CẦN THƠ

LỜI NÓI ĐẦU

Trong thời gian qua, khoa học vật liệu polymer đã có những bước phát triển vượt bậc, từ những nghiên cứu, phát minh mới đến những ứng dụng thực tiễn. Giáo trình Hóa học và Hóa lý Polymer được biên soạn với mục đích trang bị các kiến thức cơ bản về hóa học và các tính chất hóa lý của vật liệu polymer cho các sinh viên, học viên cao học và nghiên cứu sinh đang theo học nhóm ngành Hóa học, Vật liệu và các ngành gần. Đây là một nội dung quan trọng không thể thiếu trong khối kiến thức cơ sở ngành của các ngành Kỹ thuật vật liệu, Công nghệ Kỹ thuật hóa học; là nền tảng cho việc ứng dụng, nghiên cứu, và phát triển các loại vật liệu cao phân tử.

Nội dung từng chương được trình bày từ kiến thức cơ bản đến nâng cao và mở rộng ra thực tế. Cuối mỗi chương đều có câu hỏi ôn tập để người đọc có thể củng cố lại kiến thức của chương đó, làm nền tảng cho việc nghiên cứu các chương tiếp theo và cho các học phần khác. Ngoài ra, phần cuối của giáo trình là phần câu hỏi ôn tập tổng hợp với gợi ý cách giải để giúp người đọc tổng hợp kiến thức của các chương đã được trình bày.

Các bài thực hành trong giáo trình được biên soạn nhằm hướng dẫn cho người đọc ứng dụng kiến thức tổng hợp polymer ở chương 3, 4 và 5 để tiến hành tổng hợp hai loại polymer khác nhau và xác định phân tử lượng trung bình của polymer.

Dù đã được biên soạn, điều chỉnh, và cập nhật trong nhiều năm nhưng đây là lần xuất bản đầu tiên nên giáo trình khó có thể tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được những đóng góp chân tình từ độc giả để giáo trình được hoàn thiện hơn ở lần tái bản sau.

NHÓM TÁC GIẢ

MỤC LỤC

| | |
|--|-----------|
| Chương 1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN | 1 |
| 1.1 KHÁI NIỆM | 1 |
| 1.2 PHÂN LOẠI POLYMER | 2 |
| 1.2.1 Phân loại dựa trên nguồn gốc | 2 |
| 1.2.2 Phân loại dựa trên cấu trúc mạch | 3 |
| 1.2.3 Phân loại theo tính chất nhiệt | 4 |
| 1.2.4 Phân loại dựa trên thành phần cấu tạo | 12 |
| 1.2.5 Phân loại dựa trên trạng thái pha | 14 |
| 1.3 DANH PHÁP POLYMER | 15 |
| 1.3.1 Tên thông dụng | 15 |
| 1.3.2 Tên theo nguồn gốc | 15 |
| 1.3.3 Tên theo cấu trúc | 16 |
| 1.3.4 Tên theo loại liên kết | 17 |
| 1.3.5 Tên thương mại | 17 |
| 1.4 Sơ lược lịch sử phát triển | 19 |
| CÂU HỎI ÔN TẬP | 21 |
| Chương 2. PHÂN TỬ LƯỢNG TRUNG BÌNH CỦA POLYMER | 22 |
| 2.1 MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN | 22 |
| 2.2 PHÂN LOẠI | 22 |
| 2.3 CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ LƯỢNG TRUNG BÌNH CỦA POLYMER | 23 |
| 2.3.1 Phương pháp đo thẩm thấu áp suất hơi | 24 |
| 2.3.2 Phương pháp đo áp suất thẩm thấu màng | 27 |
| 2.3.3 Phương pháp phân tích nhóm cuối mạch | 30 |
| 2.3.4 Phương pháp đo độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc | 31 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 2.3.5 | Phương pháp tán xạ ánh sáng | 33 |
| 2.3.6 | Phương pháp sắc ký rây phân tử (Gel Permeation Chromatography (GPC)) | 35 |
| 2.3.7 | Phương pháp đo độ nhớt | 40 |
| CÂU HỎI ÔN TẬP | | 43 |
| Chương 3. PHẢN ỨNG POLYMER HÓA MẠCH | | 44 |
| 3.1 | GIỚI THIỆU CHUNG | 46 |
| 3.2 | PHẢN ỨNG POLYMER HÓA MẠCH GỐC TỰ DO | 48 |
| 3.2.1 | Các giai đoạn của phản ứng polymer hóa mạch gốc tự do | 48 |
| 3.2.2 | Các kỹ thuật polymer hóa | 61 |
| 3.2.3 | Động học của phản ứng polymer hóa mạch gốc tự do | 61 |
| 3.2.4 | Ứng dụng của phản ứng polymer hóa mạch gốc tự do | 62 |
| 3.3 | PHẢN ỨNG POLYMER HÓA MẠCH CATION | 63 |
| 3.3.1 | Monomer | 63 |
| 3.3.2 | Các giai đoạn của phản ứng polymer hóa mạch cation | 64 |
| 3.3.3 | Phản ứng truyền mạch | 67 |
| 3.3.4 | Phản ứng polymer hóa mạch cation mở vòng | 68 |
| 3.3.5 | Nhiệt động học của phản ứng polymer hóa mạch cation | 68 |
| 3.4 | PHẢN ỨNG POLYMER HÓA MẠCH ANION | 69 |
| 3.4.1 | Monomer | 69 |
| 3.4.2 | Các giai đoạn của phản ứng polymer hóa mạch anion | 71 |
| CÂU HỎI ÔN TẬP | | 72 |
| Chương 4. PHẢN ỨNG POLYMER HÓA BẬC | | 73 |
| 4.1 | LÝ THUYẾT VỀ POLYMER HÓA BẬC | 73 |
| 4.1.1 | Điều kiện để phản ứng polymer hóa bậc thu được sản phẩm có phân tử lượng cao | 73 |
| 4.1.2 | Phân tử lượng trung bình của polymer được tổng hợp bằng phản ứng polymer hóa bậc | 74 |
| 4.2 | CÁC LOẠI POLYMER TỔNG HỢP BẰNG PHẢN ỨNG POLYMER HÓA BẬC | 74 |

| | | |
|--------|---|------------|
| 4.2.1 | Polyester | 76 |
| 4.2.2 | Polyamide (nylon) | 79 |
| 4.2.3 | Polyurethane | 81 |
| 4.2.4 | Polyurea | 82 |
| 4.2.5 | Polysiloxane | 82 |
| 4.2.6 | Polycarbonate | 83 |
| 4.2.7 | Polysulfide | 84 |
| 4.2.8 | Polyether | 85 |
| 4.2.9 | Polysulfone | 86 |
| 4.2.10 | Poly(ether ketone) và polyketone | 87 |
| 4.3 | PHẢN ỨNG POLYMER HÓA BẬC | 88 |
| 4.3.1 | Polymer hóa bậc mạch không phân nhánh | 88 |
| 4.3.2 | Polymer hóa bậc mạch phân nhánh | 88 |
| | CÂU HỎI ÔN TẬP | 88 |
| | Chương 5. CÁC KỸ THUẬT POLYMER HÓA | 89 |
| 5.1 | POLYMER HÓA KHÔNG DUNG MÔI | 89 |
| 5.2 | POLYMER HÓA DUNG DỊCH | 91 |
| 5.3 | POLYMER HÓA HUYỀN PHỤ | 94 |
| 5.4 | POLYMER HÓA NHỮ TƯƠNG | 97 |
| 5.5 | SO SÁNH GIỮA KỸ THUẬT POLYMER HÓA HUYỀN PHỤ VÀ KỸ THUẬT POLYMER HÓA NHỮ TƯƠNG | 99 |
| | CÂU HỎI ÔN TẬP | 100 |
| | Chương 6. CÁC TRẠNG THÁI CỦA POLYMER | 101 |
| 6.1 | TRẠNG THÁI VÔ ĐỊNH HÌNH CỦA POLYMER | 101 |
| 6.1.1 | Cấu trúc hình thái của polymer vô định hình | 103 |
| 6.1.2 | Nhiệt độ chuyển thủy tinh | 103 |
| 6.1.3 | Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển thủy tinh | 105 |
| 6.1.4 | Các phương pháp xác định nhiệt độ chuyển thủy tinh | 109 |
| 6.2 | TRẠNG THÁI TINH THỂ CỦA POLYMER | 111 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 6.2.1 | Độ kết tinh của polymer | 112 |
| 6.2.2 | Các phương pháp xác định độ kết tinh của polymer | 120 |
| 6.2.3 | Các yếu tố ảnh hưởng đến độ kết tinh của polymer | 122 |
| 6.2.4 | Nhiệt độ nóng chảy | 124 |
| 6.2.5 | Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ nóng chảy của polymer | 124 |
| 6.2.6 | Phương pháp xác định nhiệt độ nóng chảy của polymer | 128 |
| 6.3 | MỐI LIÊN HỆ GIỮA NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY VÀ NHIỆT ĐỘ CHUYỂN THỦY TINH | 128 |
| | CÂU HỎI ÔN TẬP | 129 |
| | Chương 7. ĐẶC TÍNH CỦA POLYMER | 130 |
| 7.1 | BIẾN DẠNG ĐÀN HỒI | 130 |
| 7.2 | TÍNH ĐÀN HỒI NHỚT | 134 |
| | CÂU HỎI ÔN TẬP | 136 |
| | CÂU HỎI ÔN TẬP TỔNG HỢP | 137 |
| | TÀI LIỆU THAM KHẢO | 140 |
| | Bài thực hành 1. TỔNG HỢP POLY(METHYL METHACRYLATE) | 143 |
| | Bài thực hành 2. TỔNG HỢP NYLON 6,6 | 149 |
| | Bài thực hành 3. XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ LƯỢNG TRUNG BÌNH CỦA POLYMER BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ NHỚT | 152 |

Chương 1

MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1 KHÁI NIỆM

Để có thể nắm vững các kiến thức trong lĩnh vực hóa học và hóa lý polymer, một số khái niệm cơ bản quan trọng lần lượt được trình bày trong các chương tiếp theo. Chương này trình bày một số khái niệm cơ bản cần hiểu rõ trong suốt quá trình tìm hiểu, học tập cũng như áp dụng. Trước tiên, polymer là gì? Theo tiếng Ai Cập, “poly” có nghĩa là nhiều và “mer” có nghĩa là đơn vị. Do đó, polymer là các hợp chất có khối lượng phân tử lớn và trong cấu trúc của chúng có sự lặp lại nhiều lần những mắt xích cơ bản. Monomer là hợp chất cơ bản tạo nên các đơn vị/mắt xích trên mạch polymer.

Polymer có nhiều trong tự nhiên như gỗ, cao su, sợi bông, da, ... Hầu hết các polymer tổng hợp được sản xuất từ nguồn nhiên liệu dầu hỏa. Từ sau Chiến tranh Thế giới thứ 2, polymer được sản xuất và sử dụng rộng rãi nhờ vào các đặc tính nổi trội như chi phí sản xuất thấp, các đặc tính tiện dụng như kết hợp được tính mềm dẻo và độ trong suốt, khả năng giãn dài cao. Hầu hết polymer là các hợp chất hữu cơ mạch dài với các liên kết đơn, liên kết đôi. Khi các đơn vị mắt xích trên mạch polymer giống nhau hoàn toàn, polymer đó được gọi là homopolymer. Khi trên mạch polymer có hơn một loại đơn vị mắt xích thì polymer tương ứng được gọi là copolymer.

Polymer được sử dụng rộng rãi trong sinh hoạt hằng ngày của con người cũng như trong sản xuất công nghiệp. Bảng 1.1 tổng hợp một số polymer thông dụng và các sản phẩm ứng dụng trong thực tế.

Bảng 1.1. Một số polymer thông dụng và sản phẩm tương ứng trên thị trường (Young and Lovell, 2011)

| Danh pháp | Sản phẩm |
|------------------------------|-------------------|
| Polystyrene | Styrofoam |
| Poly(vinyl chloride) | Ống PVC |
| Polyamide, Nylon 6,6 | Vớ nylon |
| Poly(methyl methacrylate) | Thủy tinh hữu cơ |
| Polypropylene, polyethylene | Túi lọc, bao bì |
| Polyurethane | Ruột gói |
| Poly(ethylene terephthalate) | Chai, lọ |
| Polyacrylonitrile | Quần áo giữ nhiệt |

1.2 PHÂN LOẠI POLYMER

Polymer có thể được phân loại theo nhiều cách khác nhau. Dưới đây là các cơ sở được sử dụng để phân loại polymer.

1.2.1 Phân loại dựa trên nguồn gốc

1.2.1.1 Polymer tự nhiên

Polymer thiên nhiên bao gồm các polymer sẵn có trong các nguồn tự nhiên như thực vật, động vật. Một vài ví dụ điển hình là các loại protein có trong cơ thể người, động vật; cellulose và tinh bột có trong các loại thực vật, cao su thiên nhiên có trong các cây cao su (Hình 1.1).



Hình 1.1 Cây cao su Hevea Brasiliensis.

1.2.1.2 Polymer tổng hợp

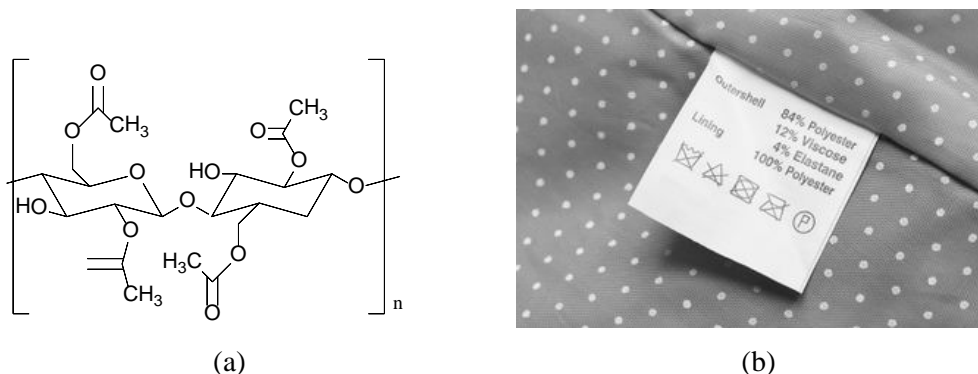
Polymer tổng hợp bao gồm các polymer do con người tổng hợp tạo thành trong các phòng thí nghiệm và thường được sản xuất trong công nghiệp nhằm đáp ứng nhu cầu sử dụng của con người (Hình 1.2). Một vài ví dụ điển hình như polyethylene được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp bao bì, đóng gói, sợi nylon được sử dụng rộng rãi trong dệt may, ...



Hình 1.2 Một số sản phẩm từ polymer tổng hợp.

1.2.1.3 Polymer bán tổng hợp

Polymer bán tổng hợp bao gồm những polymer có sẵn trong tự nhiên và được biến tính trong các phòng thí nghiệm. Các polymer này thường được biến tính thông qua phản ứng hóa học và được ứng dụng rộng rãi. Ví dụ như cao su lưu hóa (các liên kết ngang giữa các mạch polymer được tạo thành do phản ứng của lưu huỳnh), cellulose acetate, sợi/vải viscose (Hình 1.3).



Hình 1.3 (a) Cellulose acetate; (b) Vải viscose/ rayon.

1.2.2 Phân loại dựa trên cấu trúc mạch

1.2.2.1 Polymer mạch thẳng

Polymer mạch thẳng có cấu trúc như sợi dây xích dài với các mắt xích liên kết với nhau (Hình 1.4). Các polymer mạch thẳng thường có nhiệt độ nóng chảy cao và khối lượng riêng cao. Poly(vinyl chloride) là một ví dụ điển hình của polymer mạch thẳng, được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất các đường ống và cáp điện.



Hình 1.4 Cấu trúc mạch thẳng của polymer.

1.2.2.2 Polymer mạch nhánh

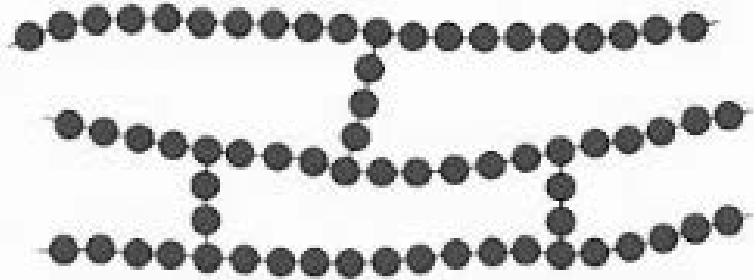
Polymer mạch nhánh có cấu trúc nhánh có chiều dài bất kỳ tại các điểm ngẫu nhiên trên mạch thẳng của polymer (Hình 1.5). Do cấu trúc mạch nhánh, các mạch polymer này không thể xếp chặt.



Hình 1.5 Cấu trúc mạch nhánh của polymer.

1.2.2.2 Polymer khâu mạng

Polymer khâu mạng có cấu trúc mạng lưới 3D liên kết giữa các đơn vị mắc xích (Hình 1.6).



Hình 1.6 Cấu trúc mạch nhánh của polymer.

Do có cấu trúc khâu mạng, độ linh động của polymer giảm. Các polymer có cấu trúc khâu mạng thường chỉ trương lên mà không tan trong dung môi. Khả năng trương lên của polymer trong dung môi phụ thuộc vào mật độ liên kết ngang. Số liên kết ngang càng nhiều độ trương lên càng thấp. Polymer khâu mạng thường cứng, rắn, giòn; ví dụ như bakelite, melamine. Trong trường hợp độ khâu mạng thấp, polymer mang tính đàn hồi như cao su.

1.2.3 Phân loại theo tính chất nhiệt

1.2.3.1 Polymer/nhựa nhiệt dẻo

Polymer/nhựa nhiệt dẻo thường có cấu trúc mạch thẳng hoặc mạch nhánh; ví dụ như polyethylene (PE), poly(vinyl chloride) (PVC), polystyrene (PS), polypropylene (PP) (Hình 1.7). Các chuỗi phân tử liên kết với nhau chủ yếu bằng các liên kết Van der Waals yếu và liên kết hydro.



(a)



(b)



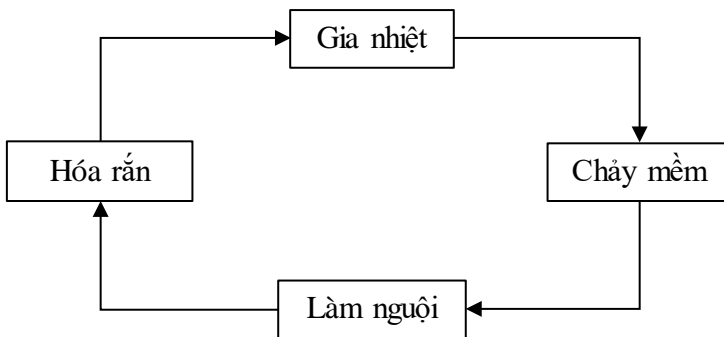
(c)



(d)

Hình 1.7 Một số sản phẩm từ (a) polyethylene (PE); (b) poly(vinyl chloride) (PVC); (c) polystyrene (PS); (d) polypropylene (PP).

Thông thường, khi ở nhiệt độ phòng, polymer/nhựa nhiệt dẻo tồn tại ở trạng thái rắn. Khi được gia nhiệt, entropy của hệ tăng nên các phân tử trở nên linh động và chúng có thể trượt lên nhau và chuyển thành trạng thái lỏng. Ngược lại, khi hạ nhiệt độ, entropy của hệ giảm và polymer/nhựa nhiệt dẻo trở về pha rắn (Hình 1.8). Do đó, polymer loại này dễ dàng tạo hình bằng khuôn khi nóng, sau đó đóng cứng khi được làm nguội/lạnh. Nhờ tính chất này, polymer/nhựa nhiệt dẻo có thể tái chế.



Hình 1.8 Chu trình nhiệt và trạng thái của polymer/nhựa nhiệt dẻo.