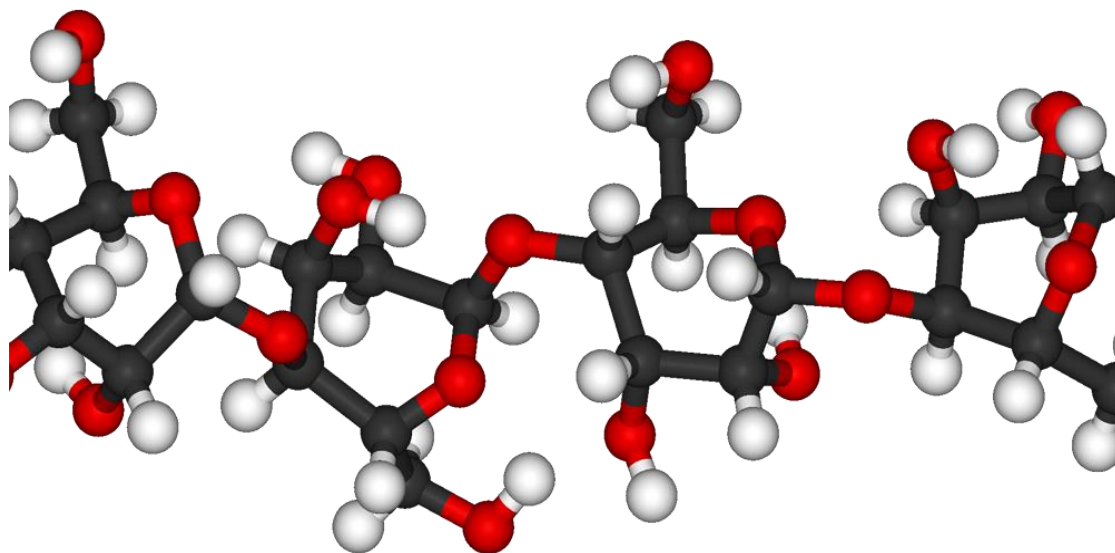


BỘ CÔNG THƯƠNG
TẬP ĐOÀN DỆT MAY VIỆT NAM
TRƯỜNG CAO ĐẲNG KINH TẾ - KỸ THUẬT VINATEX TP. HCM

KHOA CÔNG NGHỆ MAY

Giáo trình
HÓA POLYME



TP. HỒ CHÍ MINH, THÁNG 7 NĂM 2020

LƯU HÀNH NỘI BỘ

Tailieu.vn

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	4
SƠ LƯỢC VỀ POLYME.....	5
CHƯƠNG I: TRẠNG THÁI VẬT LÝ VÀ TRẠNG THÁI PHA .	12
I. Tính chất vật lý của polyme.....	12
1. Đặc điểm của tính chất vật lý của polyme	12
2. Sự mềm dẻo của mạch polyme	13
3. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của mạch polyme.....	15
II. Trạng thái pha của polyme	18
1. Trạng thái pha	18
2. Đặc điểm về trạng thái trật tự của polyme	19
III. Trạng thái vật lý của polyme vô định hình	22
1. Hiện tượng hồi phục.....	23
2. Đặc điểm của quá trình hồi phục.....	25
3. Quá trình hồi phục và cấu trúc polyme:	27
4. Trạng thái mềm cao	27
5. Trạng thái thủy tinh.....	30
6. Trạng thái chảy nhớt	32
IV. Polyme tinh thể.....	33
CHƯƠNG II: DUNG DỊCH POLYME	38
I. Tính chất của dung dịch polyme	38

1. Sự trương và hòa tan polyme	38
II. Nhiệt động dung dịch polyme	41
1. Áp suất hơi trên dung dịch polyme. Áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme	41
2. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt động học hòa tan polyme	43
III. Lý thuyết dung dịch polyme	44
IV. Dung dịch polyme đậm đặc.....	44
V. Phương pháp xác định hình dạng và kích thước đại phân tử	45
1. Xác định khối lượng phân tử	45
2. Các phương pháp xác định hình dạng đại phân tử	46
CHƯƠNG III: TÍNH CHẤT KẾT DÍNH VÀ ĐỘ BỀN KẾT DÁN CỦA POLYME	48
I. Cơ sở hóa lý của sự kết dính	48
1. Sơ lược các lý thuyết về kết dính	48
2. Sự hình thành liên kết dán	48
II. Đặc điểm phá hủy liên kết dán.....	51
1. Đặc điểm phá hủy liên kết dán.....	51
2. Hiệu ứng kích thước trong liên kết dán	53
3. Các phương pháp dự đoán và thử nghiệm độ bền liên kết dán	53
CHƯƠNG IV: TÍNH CHẤT SỬ DỤNG CỦA POLYME	61
I. Độ bền	62
II. Tính chất biến dạng	66
1. Độ ổn định kích thước hình học của sản phẩm khi sử dụng	66

2. Độ biến dạng của thành phần polyme trong chất dẻo.....	67
3. Biến dạng không thuận nghịch	68
III. Tính chất điện	68
1. Tính chất cách điện của chất dẻo.....	68
2. Độ dẫn điện	70
IV. Ma sát và mài mòn.....	71
1. Bản chất sự cọ xát của polyme	71
2. Ảnh hưởng của tốc độ trượt và nhiệt độ đến ma sát	72
3. Sự mài mòn	73
V. Độ thấm thấu khí.....	76

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình “Hóa polyme” được biên soạn theo chương trình môn học “Hóa Polyme”, Ngành Công nghệ sợi dệt, Khoa Công nghệ dệt may – Trường Cao đẳng Kinh tế – Kỹ thuật Vinatex TP Hồ Chí Minh. Giáo trình phục vụ cho học tập của sinh viên ngành sợi – dệt, nội dung của giáo trình được biên soạn tập trung vào giới thiệu cơ bản về tính chất hóa lý của các vật liệu polyme.

Ngoài phần “Sơ lược về polyme” trình bày tóm tắt về các kiến thức cơ bản của polyme, các nội dung còn lại của Giáo trình bao gồm 4 chương:

Chương I: Trạng thái vật lý và trạng thái pha của polyme.

Chương II: Dung dụng polyme.

Chương III: Tính chất kết dính và độ bền liên kết dán của polymer

Chương IV: Tính chất sử dụng của polyme

Do hiện nay còn có sự khác nhau về việc sử dụng thuật ngữ trong ngành hóa học, mặc dù đã cố gắng rất nhiều trong quá trình biên soạn, song không thể tránh khỏi thiếu sót. Chúng tôi mong nhận được sự góp ý của bạn đọc để giáo trình ngày càng được hoàn thiện.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về địa chỉ: Bộ môn Công nghệ sợi dệt, Khoa Công nghệ Dệt may, Trường Cao đẳng Kinh tế - Kỹ thuật Vinatex TP Hồ Chí Minh, số 586 Kha Vạn Cân, phường Linh Đông, Quận Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh.

Tác giả

SƠ LƯỢC VỀ POLYME

Polyme (tiếng Anh: "polyme") là khái niệm được dùng cho các hợp chất cao phân tử (hợp chất có khối lượng phân tử lớn và trong cấu trúc của chúng có sự lặp đi lặp lại nhiều lần những mắt xích cơ bản). Các phân tử tương tự nhưng có khối lượng thấp hơn được gọi là các oligome.

Tên gọi polyme xuất phát từ tiếng Hy Lạp "poly" có nghĩa là nhiều, "meros" có nghĩa là phần (cấu tử). Một số nhà khoa học thích dùng từ cao phân tử để chỉ polyme. Một số thì chia ra: polyme tự nhiên hay polyme sinh học (biopolyme), và polyme tổng hợp dựa vào nguồn gốc của polyme. Nếu dựa vào tính năng sử dụng các nhà khoa học lại chia ra plastic, sợi và cao su (chất đàn hồi).

Từ cuối thế kỷ 19 đến đầu thế kỷ 20 với việc ứng dụng những thành tựu hóa học và cơ khí, một số sản phẩm xơ sợi nhân tạo đã được hình thành và phát triển trên thị trường như: viscose, acetat, casein... Năm 1939 xuất hiện các loại xơ sợi tổng hợp khác như: polyester, polyacrylonitrile... Hiện nay trên thị trường đã có hàng trăm sản phẩm sợi nhân tạo khác nhau với những tính chất sử dụng, phương pháp sản xuất và những tính chất đặc thù riêng của chúng.

Số liệu sản lượng xơ sợi trong ngành dệt trên toàn thế giới năm 2002 (theo phòng kinh tế xơ sợi Mỹ)

Loại xơ sợi sản xuất toàn thế giới	Sản lượng (x 10.000 tấn)
1. Sợi tổng hợp	33.865
• Polyester	20.956
• Polyamide	5.913
• Acrylic	2.742
• Các loại khác	349
2. Sợi nhân tạo	2.715
3. Sợi thiên nhiên	26.216
❖ Bông	20.623
❖ Len	1.357
❖ Đay	3.222
❖ Lanh	721
❖ Gai	201
❖ Tơ tằm	92

Trong các hợp chất polyme có trong tự nhiên, cao su tự nhiên là quan trọng nhất tuy rằng vai trò của nó chỉ giới hạn trong kỹ thuật. Cao su được dùng rất nhiều trong xã hội hiện đại. Cao su tổng hợp được tìm ra hơn 50 trước và được nghiên cứu phát triển tới ngày hôm nay.

Công dụng của cao su trong đời sống hằng ngày:

STT	Công dụng	Tỷ phần
1	Vỏ ruột bánh xe	60
2	Sản phẩm đúc, sản phẩm kỹ thuật	9
3	Giày dép	8
4	Ống cao su	7
5	Vải cao su	2
6	Vỏ bọc dây điện	2
7	Sản phẩm chống mài mòn	2
8	Keo, nhựa, hồ dán	2
9	Dụng cụ y tế	1.5
10	Chi tiết máy móc	1.5
11	Các loại khác	5

Các khái niệm:

Polyme là những hợp chất cao phân tử (khối lượng phân tử lớn) cấu tạo bởi những phần giống nhau (các mắt xích), lặp đi lặp lại như một chuỗi dây xích và liên kết với nhau bằng liên kết đồng hóa trị. Polyme có khối lượng phân tử từ vài ngàn đến vài triệu đơn vị cacbon.

Polyme là chất cao phân tử vậy cao phân tử có phải là polyme?

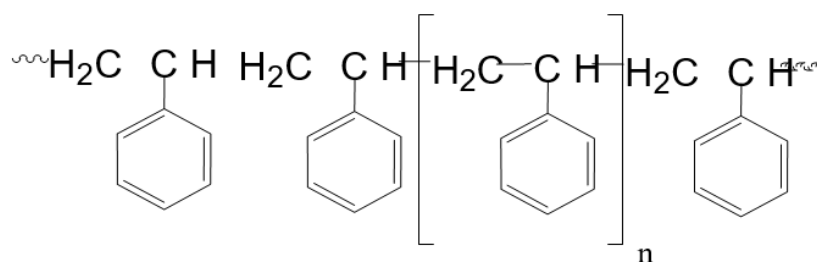
Monome là những phân tử hữu cơ đơn giản có chứa liên kết kép (đôi hoặc ba) hoặc có ít nhất hai nhóm chức hoạt động có khả năng phản ứng với nhau tạo thành polyme – tham gia phản ứng trùng hợp. Monome – một đơn vị mer duy nhất (khối lượng phân tử dưới 500 ĐVC)

Oligome – polyme khối lượng phân tử thấp (hợp chất trung gian), chưa mang những đặc trưng tính chất như polyme. Sự phân biệt giữa oligome và polyme không rõ ràng, tuy nhiên oligome không có sự thay đổi rõ ràng với

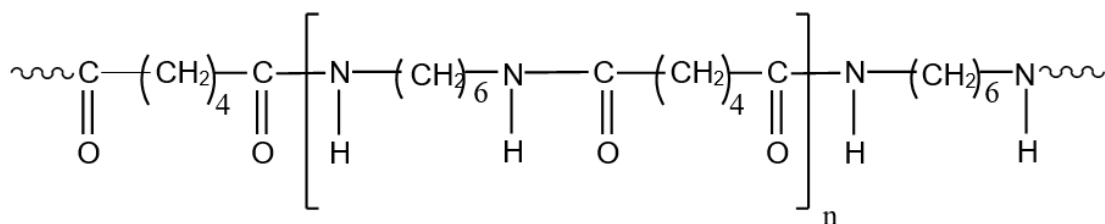
những tính chất quan trọng. Oligome – một phân tử phức tạp gồm khoảng dưới 100 monome (500-5000 ĐVC)

Polyme là hợp chất cao phân tử được cấu tạo từ rất nhiều nhóm có cấu tạo hoá học giống nhau lặp đi lặp lại và chúng nối với nhau bằng liên kết đồng hoá trị. Polyme – nhiều đơn vị dọc theo chuỗi gồm hơn 1000 monome (>5000 ĐVC)

Mắt xích cơ bản (repeating unit or monomeric unit): là những phần lặp đi lặp lại trong mạch polyme.



polystyren



Polyamit 6,6

Nhóm cuối (end groups) là nhóm nguyên tử đặc trưng nằm ở cuối mạch polyme. Những oligome hoạt động có chứa nhóm cuối có khả năng tham gia phản ứng trùng hợp thường được dùng để tổng hợp copolyme và polyme không gian (ví dụ: nhựa epoxy).

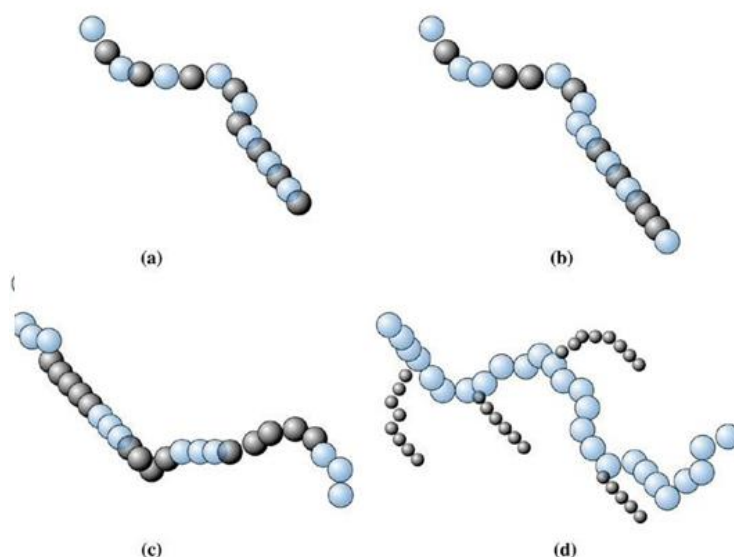
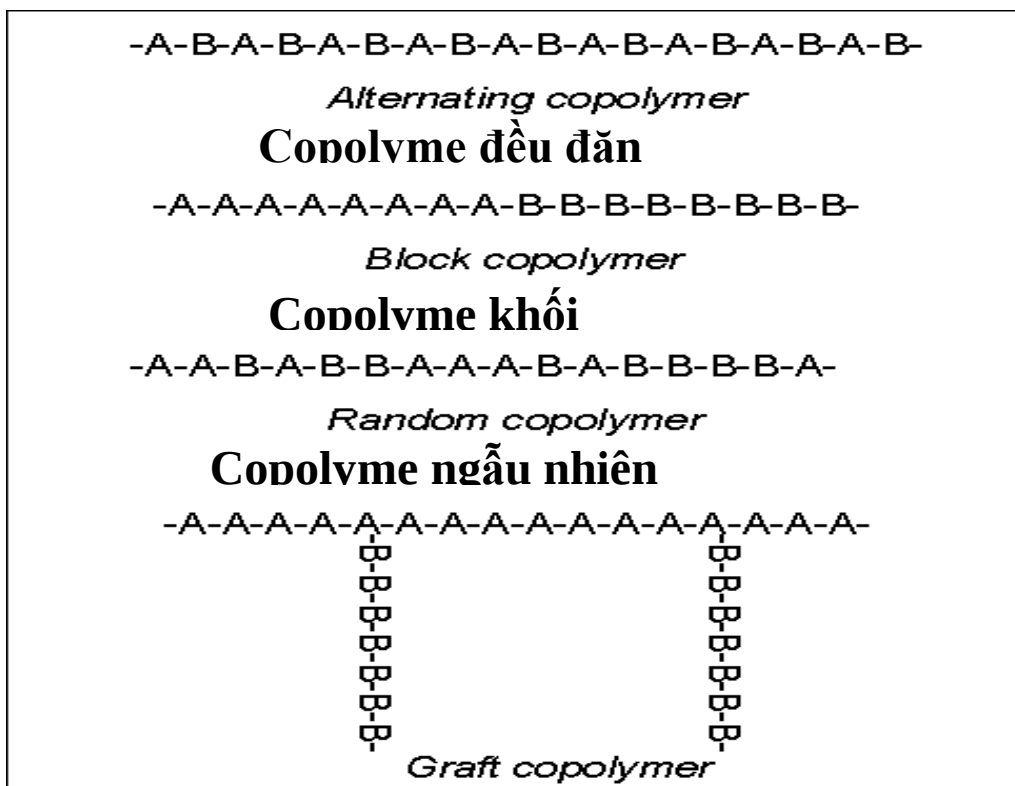
Homopolyme là những polyme được tạo thành từ một loại monome



Homopolymer

Copolymer là polymer được tạo thành từ hai hay nhiều monome khác nhau. Rất nhiều polymer tổng hợp có giá trị thương mại, ví dụ: ABS, cao su Buna-S, ...

Sự sắp xếp của các monome trên mạch copolymer phụ thuộc vào phương pháp và cơ chế tổng hợp. Có thể chia thành các loại sau (các ví dụ sau trong trường hợp copolymer có chứa 2 loại *mắt xích cơ bản* khác nhau)



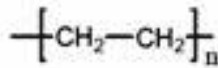
Cách biểu diễn phân tử polyme: $-(A)_n-$

Cách gọi tên:

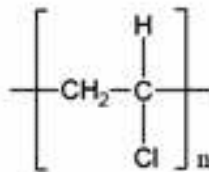
Tên gọi polyme: poly + monome

Ngoài ra tùy theo loại polyme có tên thông dụng cũng được gọi theo tên thông dụng như cao su tự nhiên, nhựa Bakelite...

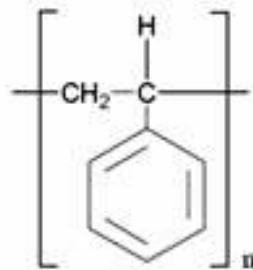
Ví dụ:



polyethylene (PE)



poly(vinylchloride) (PVC)



polystyrene (PS)

Phân loại:

Có nhiều cách phân loại polymer.

Phân loại dựa vào thành phần chính (mắc xích cơ sở)

Polyme vô cơ, polyme hữu cơ...

Phân loại dựa trên tính chất vật lý:

Chất dẻo: nhựa, tùy theo hiệu ứng với nhiệt độ được chia ra:

+Nhựa nhiệt dẻo: khi gia nhiệt thì mềm dẻo, dễ gia công, có thể sử dụng lại được

như: PE, PP, PVC, PS, ABS....

+Nhựa nhiệt rắn: khi gia nhiệt thì phản ứng hóa học xảy ra, tạo thành mạng nối ngang, tính chất thay đổi đột ngột và không thể tái sinh: nhựa epoxy, melamin, polyester không no

Chất đàn hồi: cao su:

Phân loại dựa trên nguồn gốc:

Polyme thiên nhiên: cellulose, tơ tằm, tơ nhện, DNA, cao su tự nhiên...

Polyme nhân tạo: các loại sợi visco, cao su buna S...

Polyme tổng hợp: PE, PVC, PP....

Tổng hợp polyme

Polyme được tạo thành do sự kết hợp rất nhiều phân tử nhỏ thành 1 phân tử lớn. phân tử cơ sở của polyme là monome.

Phản ứng kết hợp các monome thành polyme gọi là phản ứng tổng hợp polyme.

Polyme được tạo thành trong công nghiệp hóa học hay quá trình tổng hợp sinh học.

Polyme trong tự nhiên

Polyme sinh học: hình thành do quá trình sinh hóa.

Tổng hợp sinh học

Có ba loại biopolyme chính: polysaccharides, polypeptide và polynucleotides.

Trong tế bào sống, chúng có thể được tổng hợp bởi các quá trình enzyme trung gian, chẳng hạn như sự hình thành DNA được xúc tác bởi DNA polymerase

Tổng hợp protein liên quan đến enzym qua nhiều quá trình trung gian để ghi lại thông tin di truyền từ DNA đến ARN và sau đó tổng hợp protein từ các axit amin được chỉ định.

Các protein có thể được sửa đổi để cung cấp cấu trúc và chức năng thích hợp

Polyme tổng hợp trong công nghiệp

Polyme tổng hợp trong công nghiệp chia thành

Polyme tổng hợp

Đi từ monome, thường từ sản phẩm hữu cơ

Polyme bán tổng hợp

Đi từ các polyme có sẵn trong tự nhiên như: cellulose, protein mà biến tính hoặc chuyển đổi cấu trúc (cắt ngắn mạnh) rồi tạo ra vật liệu cho nền công nghiệp.

CHƯƠNG I: TRẠNG THÁI VẬT LÝ VÀ TRẠNG THÁI PHA

I. Tính chất vật lý của polyme

1. Đặc điểm của tính chất vật lý của polyme

Polyme đồng thời có các tính chất của vật thể rắn và lỏng. Tính chất vật lý của polyme phụ thuộc vào thành phần hóa học của nó. Tuy nhiên cần nhận thức rằng mối quan hệ giữa tính chất vật lý và cấu trúc hóa học là rất phức tạp, để có thể hiểu được mối quan hệ này cần làm rõ khái niệm độ mềm dẻo của mạch polyme.

Mạch polyme được xem là mạch phân tử rất dài, và từ đó đã tạo ra sự mềm dẻo cho mạch phân tử. Ngoài ra với các kiến thức ngày nay, khái niệm mềm dẻo có ý nghĩa nhiệt động, liên quan đến chuyển động nhiệt, sự quay nội tại của một đoạn mạch so với phân tử bên cạnh.

Các tính chất vật lý đặc trưng của polyme là:

- Nhiệt độ thủy tinh hóa
- Nhiệt độ chảy mềm
- Nhiệt độ sôi
- Khả năng hòa tan
- Độ nhớt
- Lực kháng khi kéo

Các tính chất vật lý của polyme ảnh hưởng bởi các yếu tố:

- Độ đều đặn của cấu trúc phân tử
- Độ mềm dẻo mạch phân tử
- Lực tương tác giữa các phân tử
- Khối lượng phân tử trung bình
- Nhiệt độ thủy tinh hóa

Trong vật lý, trạng thái vật chất, hay pha của vật chất là một tập hợp các điều kiện vật lý và hóa học mà ở đó vật chất có các tính chất lý hóa đồng nhất.

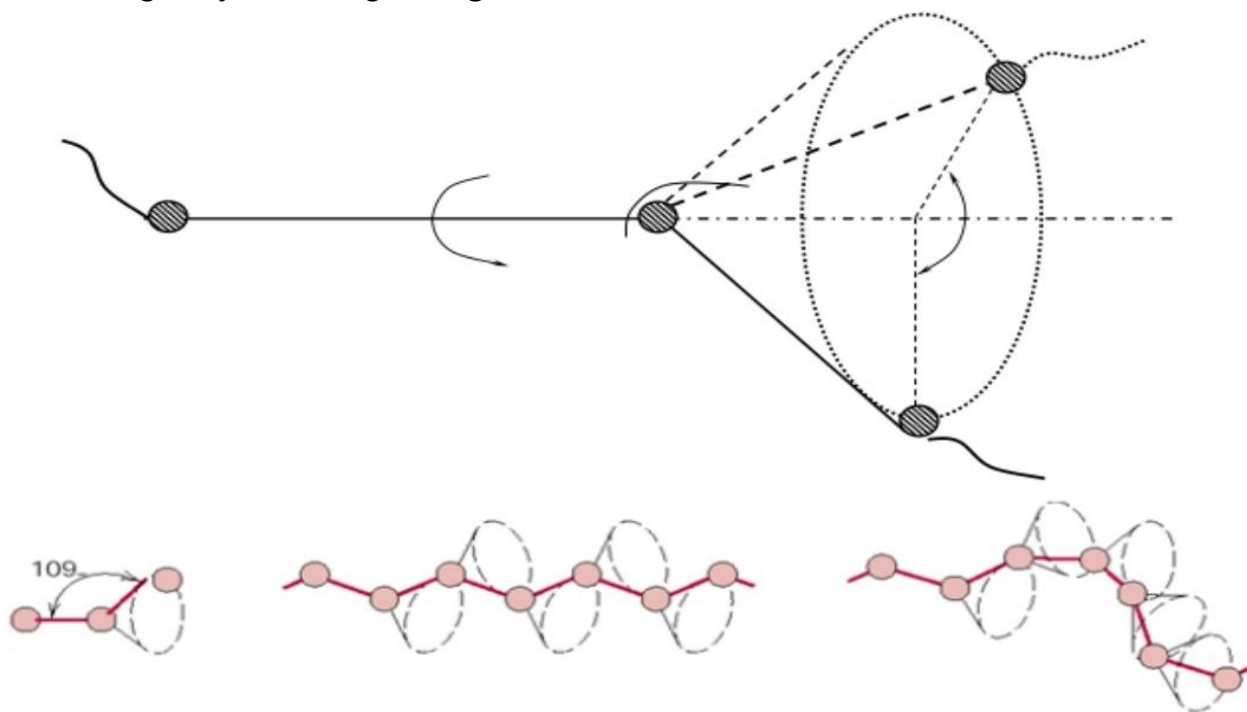
Các tính chất lý hóa đồng nhất có thể gồm mật độ, cấu trúc tinh thể, chiết suất,...

2. Sự mềm dẻo của mạch polyme

Cho đến năm 1934 các đại phân tử polyme vẫn được coi là rất dài và cứng như que đũa. Tuy nhiên, quan niệm này không thể giải thích được nhiều tính chất vật lý của vật liệu polyme, ví dụ như khả năng hồi phục biến dạng của cao su thiên nhiên rất lớn.

Hãy coi như có một phân tử polyme riêng biệt, ví dụ polyisobutylen. Để dễ tính toán, ta coi khối lượng phân tử của nó là $5,6 \cdot 10^6$ (giá trị này hoàn toàn thực tế). Phân tử đó cấu tạo từ các mắt xích liên tiếp với khối lượng từng mắt xích là 56. Như vậy, trong phân tử có cả thảy 10^5 mắt xích với độ dài từng mắt xích là $1,54 \text{ \AA}$. Trong khi đó bề dày của cả phân tử không quá $5 \text{ \AA}$. Hãy thử tính xem tỷ số giữa chiều dài và bề dày là bao nhiêu lần?

Ta biết rằng góc liên kết C – C là cố định và bằng $109^\circ 28'$. Do đó độ mềm dẻo của mạch không thể thực hiện được bằng cách thay đổi góc hóa trị giữa các liên kết của mạch chính. Vì vậy để hiểu độ mềm dẻo của mạch phân tử cần xét mạch đó như một chuỗi các nguyên tử cacbon nối nhau bằng liên kết σ . Liên kết này cho phép các nguyên tử nối nhau quay tự do quanh trục liên kết mà không thay đổi năng lượng liên kết.



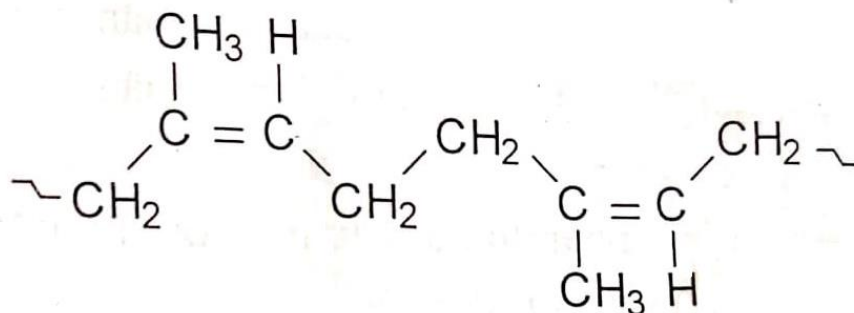
Hình 1.1. Sự thay đổi hình dạng đại phân tử polyme mạch cacbon khi quay quanh trục liên kết 2 nguyên tử i và $i+1$.

Như vậy, độ mềm dẻo của mạch polyme được thực hiện bởi khả năng quay quanh trục các liên kết tạo thành mạch chính của đại phân tử.

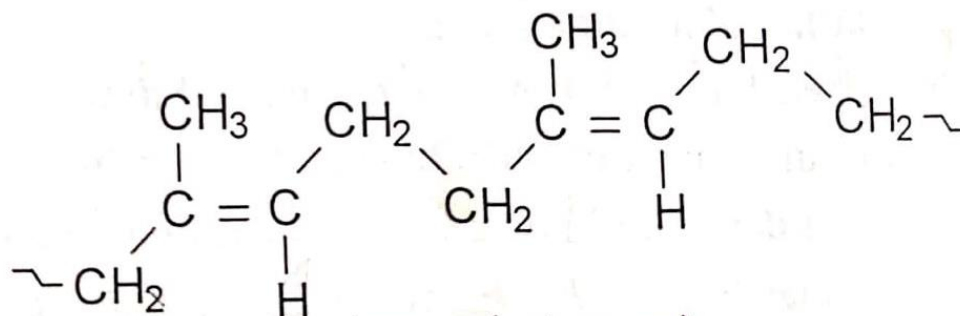
Tuy nhiên, cần thấy rằng sự quay như vậy không phải hoàn toàn tự do. Nó thường bị cản trở bởi tương tác của các nhóm thế gắn với các nguyên tử thực hiện sự quay.

Nếu như giữa hai nguyên tử cacbon trong hợp chất hữu cơ có liên kết đôi, trong đó có một liên kết σ và một liên kết π thì các mặt phẳng của hai liên kết này vuông góc với nhau. Điều này loại trừ khả năng một phần phân tử quay tương đối với phần kia xung quanh liên kết đôi mà không làm đứt nó.

Những khái niệm trên về hình thái cấu tạo và hình thái sắp xếp của phân tử các hợp chất hữu cơ thấp phân tử cũng đúng với các phân tử polyme: các phân tử polyme cũng có thể tồn tại trong các hình thái khác nhau. Các hình thái cấu tạo (sắp xếp) khác nhau của mạch polyme có liên kết đôi được thể hiện như sau:



cis- (cao su tự nhiên)



trans- (gutapera)

Cả cao su thiên nhiên và gutapera đều có mắc xích cơ bản như nhau, nhưng khác nhau về vị trí sắp xếp trong không gian. Hai hình thái cấu tạo này của

polyizopren được hình thành do các liên kết đôi trong mạch đại phân tử đã loại trừ sự quay tự do xung quanh nó. Tuy nhiên trong phân tử vẫn có liên kết đơn C – C (liên kết σ) cho phép quay xung quanh chúng. Chuyển động quay này chỉ bị cản trở bởi sự tương tác của các nhóm thế. Dễ dàng nhận thấy rằng các chuyển động quay này không làm thay đổi các hình thái cis – và trans-, mà chỉ thay đổi các hình thái sắp xếp của chúng.

Các biến đổi hình thái sắp xếp **xảy** ra do sự quay quanh các liên kết trong mạch chính của phân tử sẽ bị cản trở bởi tương tác gần của các nhóm thế. Bên cạnh đó, do độ dài và mềm dẻo của đại phân tử, một số đoạn mạch nào đó trong cùng một đại phân tử có thể uốn lại gần nhau đến mức giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử của các đoạn mạch này xuất hiện tương tác đủ để ảnh hưởng đến sự quay và thay đổi các hình thái sắp xếp (đó là lực ion, lực phân tán hay liên kết hidro). Tương tác giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử nằm trên những khoảng cách lớn trong phân tử polyme gọi là tương tác xa.

Ngoài ra, trong các hệ thực tế các phân tử polyme luôn luôn tiếp xúc với nhau, vì vậy giữa chúng cũng có những tương tác ảnh hưởng đến mức độ quay phân tử. Tuy nhiên tính hết các ảnh hưởng này rất khó do đó khi đánh giá mức độ thay đổi hình thái sắp xếp của các phân tử polyme người ta chỉ xét các tương tác gần và xa trong phạm vi một phân tử, trong đó chủ yếu là các tương tác gần.

Tóm lại, các tính chất vật lý của hợp chất cao phân tử phụ thuộc vào cấu tạo hóa học của chúng nhưng nguyên nhân chính làm cho mạch polyme mềm dẻo là từ **sự quay nội tại** của các phần tử riêng lẻ trong phân tử. Ngoài ra còn do kích thước của mạch polyme không cân đối. Chuyển động nội tại của hợp chất thấp phân tử không có biến đổi năng lượng, đó là sự chuyển động quay của một phân tử tương ứng với một phân tử khác. Trong thực tế, mạch polyme không thể hoàn toàn quay tự do nhưng vẫn có khả năng chuyển động uốn khúc.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của mạch polyme

Các yếu tố chính xác định độ mềm dẻo của đại phân tử là: thêm thế năng quay, khối lượng phân tử, kích thước nhóm thế ở mạch nhánh, mật độ mạch không gian và nhiệt độ.

3.1 Thêm thế năng quay:

Giá trị của thêm thế năng quay phụ thuộc vào tương tác nội phân tử và giữa các phân tử, nghĩa là vào thành phần hóa học và cấu tạo của mạch.

Trong các polyme mạch cacbon thì các hydrocacbon có độ phân cực nhỏ nhất, tương tác nội phân tử trong mạch và năng lượng thay đổi hình thái sắp xếp của chúng không lớn, nghĩa là giá trị E_0 và ΔE nhỏ (khoảng 1 – 4 kcal/mol). Đó là trường hợp polyetylen, polypropylen, polyizobuten. Đặc biệt các polyme với các liên kết C=C trong mạch bên cạnh các liên kết đơn có giá trị E_0 rất nhỏ, ví dụ polybutadien, polyizopren. Các polyme này có mạch phân tử hết sức mềm dẻo và một đoạn của chúng bao gồm khoảng 10 – 40 mắt xích cơ bản.

Các nhóm thế phân cực có tác dụng tăng cường tương tác nội phân tử và giữa các phân tử. Khi đó độ phân cực của nhóm thế, khoảng cách giữa chúng trong mạch và độ đối xứng của chúng có ý nghĩa rất lớn.

Nếu các nhóm phân cực sắp xếp trong mạch gần nhau đến mức chúng có thể tương tác với nhau thì một số vị trí của các mắt xích (hoặc segment) trong không gian không có lợi về năng lượng. Như vậy việc chuyển sang các vị trí ấy sẽ khó khăn vì phải vượt qua các hàng rào **thế năng** lớn. Mạch của các đại phân tử như vậy sẽ rất cứng, ví dụ polyacrylonitril (moment lưỡng cực của nhóm nitril: $\mu = 3,5$), polyvinylclorua ($\mu_{C-Cl} = 1,8$), polyvinylalcol ($\mu_{C-OH} = 1,9$). Ngược lại, nếu các nhóm phân cực trong mạch xếp khá xa nhau, tương tác giữa chúng hầu như không thể hiện và mạch có độ mềm động học cũng như độ mềm nhiệt động lớn. Ví dụ polyclopren, cao su butadien-nitril. Với cao su butadien-nitril chẳng hạn, khi nó chứa 18% nhóm acrylonitril, độ mềm **dẻo của mạch** **gán** với polybutadien. Nhưng khi hàm lượng nhóm nitril tăng lên trong phân tử, độ mềm dẻo sẽ giảm, mạch trở nên cứng hơn.

Vị trí tương đối của các nhóm thế phân cực cũng có ảnh hưởng lớn tới tương tác nội phân tử (và độ mềm dẻo của mạch). Nếu điện trường của các nhóm này triệt tiêu lẫn nhau thì moment lưỡng cực tổng hợp của đại phân tử sẽ bằng không. Các đại phân tử như vậy tương tự không phân cực. có độ mềm động học và nhiệt động cao. Ví dụ polytetrafloetylen hoặc polyvinylidenclorua có mạch rất mềm dẻo vì các liên kết phân cực C-Cl và C-F được sắp xếp đối xứng trong mạch.

Trong các polyme dị mạch với các liên kết như C-O, C-N, Si-O, v.v..., thêm thế năng quay của các liên kết này không lớn. Tuy nhiên độ mềm dẻo của các

phân tử polyme như polyester, polyamit, polyuretan thường bị hạn chế bởi tương tác rất mạnh giữa các phân tử, đặc biệt khi giữa các mắt xích lân cận nhau xuất hiện liên kết hydro bền vững (ví dụ polyamit). Khi có liên kết hydro, không những độ linh động của mắt xích tạo liên kết bị hạn chế mà cả các mắt xích liền đó cũng vậy. Một trong các loại polyme có độ mềm dẻo của đại phân tử lớn nhất là polysiloxan với các mắt xích —Si—O— . Độ mềm dẻo cao của chúng có thể giải thích bởi: độ linh động cao của góc Si-O-Si (có thể thay đổi trong khoảng $120^\circ - 160^\circ$), khoảng cách lớn giữa các nguyên tử trong mạch (độ dài liên kết Si-O là $1.65\text{\AA}$) và giữa các nhóm thế (độ dài liên kết Si-C là $1.90\text{\AA}$), tính chất ion một phần của liên kết Si-O.

Một trong những polyme dị mạch cứng nhất là xenlulô. Trong mỗi mắt xích cơ bản của nó có vài nhóm -OH. Phân tử xenlulô đặc trưng bởi tương tác nội phân tử và giữa các phân tử rất lớn và thêm thế năng quay có giá trị cao.

3.2 Khối lượng phân tử của polyme

Về đại thể, khối lượng phân tử (hay độ dài của đại phân tử) không thể ảnh hưởng đến độ mềm dẻo của mạch vì giá trị thêm thế năng quay không phụ thuộc vào độ dài mạch mà do cấu trúc của mạch quyết định. Tuy nhiên khi khối lượng phân tử tăng thì số lượng hình thái sắp xếp mà đại phân tử có thể có cũng tăng. Ví dụ nếu quy ước mỗi đoạn có thể có 2 vị trí tương đối thì mỗi đại phân tử với 2 đoạn chỉ có 2 hình thái sắp xếp, đại phân tử có độ dài bằng 3 đoạn – có 4 hình thái sắp xếp, đại phân tử với 4 đoạn có 8 hình thái sắp xếp. Trường hợp tổng quát đại phân tử với n đoạn có 2^{n-1} hình thái sắp xếp.

Như vậy, với giá trị thêm thế năng quay rất lớn, các mạch phân tử cứng vẫn cuộn lại được mà không ở dạng thẳng.

3.3 Mật độ của mạng không gian trong polyme

Sự tương tác mạnh giữa các phân tử sẽ làm giảm độ linh động của các đoạn. Các liên kết hoá học bền vững giữa các đại phân tử còn ảnh hưởng mạnh hơn đến độ linh động của các đoạn. Tuy nhiên, nếu các liên kết hoá học này cách xa nhau, nghĩa là độ dài của đoạn mạch giữa các liên kết này khá lớn, thì độ linh động của đa số các mắt xích sẽ không đổi, tương tự như khi polyme không có liên kết ngang. Ví dụ độ mềm dẻo của cao su tự nhiên lưu hoá yếu (2 - 3% lưu huỳnh) cũng tương tự như cao su chưa lưu hoá. Khi số lượng các liên kết ngang tăng lên, độ dài mạch trên đó thể hiện sự mềm dẻo sẽ giảm xuống và cuối cùng khi mật độ các liên kết ngang (mạng không gian) rất lớn thì độ mềm

đẻo sẽ biến mất hoàn toàn (ví dụ ebonit là cao su tự nhiên lưu hoá với 30% lưu huỳnh).

3.4 Kích thước các nhóm thế

Các nhóm thế có kích thước và trọng lượng lớn ở mạch nhánh của phân tử polyme làm cản trở sự quay của mắt xích. Sự thay đổi hình thái sắp xếp của polyme có các nhóm thế như vậy cần thời gian rất dài và thực tế không xảy ra ở nhiệt độ thấp. Ví dụ: phân tử polystyren với các nhóm benzyl cồng kềnh thì rất cứng ở nhiệt độ phòng và không thay đổi hình thái sắp xếp. Phân tử α -methyl styren còn cứng hơn.

Ảnh hưởng nặng nề của số lượng các nhóm thế có thể thấy ở polyme đồng trùng hợp styren-butadien. Khi số lượng nhóm thế phenyl thấp và sắp xếp thưa thớt trong mạch (trong cao su CKC-10) chúng không có ảnh hưởng đáng kể đến độ mềm dẻo của mạch. Khi hàm lượng nhóm styren trong mạch tăng lên thì độ cứng của mạch cũng tăng lên, tiến dần đến độ cứng của polystyren nguyên chất. Nếu ở cùng một nguyên tử cacbon có 2 nhóm thế thì độ mềm dẻo của mạch giảm đi rõ rệt. Ví dụ polymethylmethacrylat cứng hơn polyacrylat.

3.5 Nhiệt độ

Nhiệt độ có tác dụng tăng độ linh động động học của các “đoạn” trong mạch polyme. Khi giá trị kT (k – hằng số Boltzmann) còn nhỏ hơn thêm thế năng quay, các mắt xích trong mạch chỉ dao động quay quanh vị trí có năng lượng nhỏ nhất. Biên độ các dao động này sẽ tăng khi nhiệt độ tăng. Cho đến lúc giá trị kT tương đương với thêm thế năng quay, các “đoạn” bắt đầu quay tự do tương đối với nhau. Bản thân giá trị thêm thế năng quay không thay đổi theo nhiệt độ, vì vậy đối với tất cả các polyme khi nhiệt độ tăng thì độ mềm dẻo của chúng tăng lên nhờ tăng độ mềm động học.

*Độ mềm dẻo của mạch polyme có tầm quan trọng đặc biệt. Chính nó là cơ sở của các tính chất đặc biệt mà chỉ riêng vật liệu polyme mới có

II. Trạng thái pha của polyme

1. Trạng thái pha

Mỗi vật chất có 3 trạng thái tập hợp: khí, lỏng, rắn. Các trạng thái này khác nhau do đặc trưng chuyển động của phân tử hoặc nguyên tử và mật độ phân tử của chúng.

Trạng thái tập hợp khí: các phân tử khí chuyển động hỗn độn và đa hướng do khoảng cách giữa các phân tử khí lớn hơn rất nhiều so với kích thước chính phân tử đó, lực liên kết giữa các phân tử nhỏ.

Trạng thái tập hợp lỏng: các phân tử có khoảng cách gần bằng kích thước chính phân tử đó, các phân tử có khả năng chuyển động dưới tác động của ngoại lực, thường là chuyển động tịnh tiến (chuyển động có hướng). Hình dạng của chất lỏng phụ thuộc vào vật chứa nó.

Trạng thái tập hợp rắn: trạng thái mà khối vật chất có hình dạng ổn định và luôn có lực kháng lại sự thay đổi hình dạng. Kích thước phân tử lớn hơn rất nhiều so với khoảng cách giữa các phân tử.

Trạng thái pha cũng có 3 loại: khí, lỏng hoặc vô định hình và tinh thể. Có hai quan điểm về pha: quan điểm nhiệt động và quan điểm cấu trúc. Đối với chất thấp phân tử hai quan điểm này trùng nhau, còn đối với polyme thì không phải lúc nào cũng trùng nhau.

Về mặt nhiệt động học, pha là một phần của hệ thống được phân biệt với các phần khác bởi bề mặt phân cách và các tính chất nhiệt động (nội năng, entropi v.v...).

Pha tinh thể đặc trưng bởi trật tự xa ba chiều trong sắp xếp các phân tử của hệ (trật tự xa là trật tự trên khoảng cách hàng trăm đến hàng nghìn lần kích thước các phân tử).

Pha lỏng đặc trưng bởi trật tự gần trong sắp xếp các phân tử của hệ, tức là trật tự trên khoảng cách tương đương với kích thước của các phân tử. Pha lỏng bao gồm cả các chất vô định hình rắn (thủy tinh silicat, côlôphan v.v...). Các chất này được gọi chung là dạng thủy tinh. Các tinh thể và thủy tinh đều nằm trong trạng thái tập hợp rắn: chúng không khác nhau về mật độ kết bó và độ linh động của các phân tử.

Cần lưu ý rằng polyme không tồn tại trạng thái khí ở cả trạng thái tập hợp và trạng thái pha.

2. Đặc điểm về trạng thái trật tự của polyme

Cũng như các chất thấp phân tử, sự tồn tại của một trật tự nhất định trong polyme đã được chứng minh bằng các phương pháp phân tích cấu trúc: phổ Rontgen và phổ điện tử. Đã chứng minh rằng polyme có thể có cả cấu trúc tinh thể lẫn vô định hình, nghĩa là một trật tự nhất định của các đơn vị cấu trúc.