

NGHIÊN CỨU HIỆN TƯỢNG GEL HÓA TRONG QUÁ TRÌNH NỐI MẠNG CỦA POLYDIMÉTHYLSILOXANE

Phan Thanh Bình

Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường ĐH Bách Khoa – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 15 tháng 12 năm 2003)

TÓM TẮT: Nghiên cứu lý thuyết về điểm gel và xác nhận thực nghiệm đã được tiến hành trên hệ PDMS với cơ sở là phản ứng nối mạng giữa các nhóm vinyl và hydrogen được mang trên các mạch polyme. Kỹ thuật hồi phục từ hạt nhân “RMN” được sử dụng đã chứng tỏ độ nhạy và cho kết quả chính xác gần với lý thuyết hơn phương pháp đo lưu biến. Các kết quả cho thấy độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel ($\approx 20\%$) cũng như thời gian phản ứng cần thiết thì phụ thuộc vào đơn pha chế ban đầu của hệ phản ứng.

I. Đặt vấn đề

Khi nghiên cứu quá trình nối mạng ngang của các polyme có số chức trung bình $\bar{f} \geq 3$ khởi đầu ở dạng sol, câu hỏi được đặt ra là từ lúc nào trong quá trình phản ứng xuất hiện hiện tượng gel hóa: các mạch phân tử được liên kết với nhau và chuyển từ pha sol sang gel, dù mạng lưới lúc này chưa hoàn chỉnh. Đây là thời điểm xảy ra tức thời, khó bắt kịp và được đánh giá có tầm quan trọng khi làm tăng các tính chất cơ lý của hệ polyme đột biến theo độ chuyển hóa hóa học. Theo Flory [9] và De Gennes [8] ngay tại điểm gel, xác suất phản ứng hóa học p tiến tới xác suất phản ứng tới hạn p_c , môđun đàn hồi E của hệ tăng theo quy luật hàm mũ: $E \approx \varepsilon^t$, với ε là thông số gel và t là hằng số xác định theo lý thuyết (theo Flory – Stockmayer $t=3$, theo De Gennes $t=1.8$).

Với độ nhạy xác định ở cấp độ đoạn mạch, phương pháp đo hồi phục từ hạt nhân “RMN” đã được sử dụng để nghiên cứu xác định điểm chuyển pha sol – gel của hệ polydimethylsiloxane có khối lượng phân tử không cao, $\bar{M}_n \approx 10000$ và $\bar{M}_w \approx 22000$ g/mol. Các thí nghiệm đã được tiến hành song song giữa RMN và đo môđun động G' của hệ theo quá trình phản ứng tạo mạng ngang, nhằm đánh giá hiệu quả của phương pháp nghiên cứu.

II. Thực nghiệm

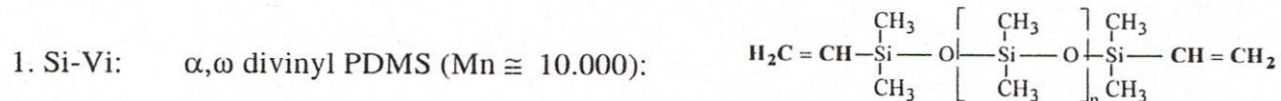
II.1. Đơn pha chế

Polydimethylsiloxane (PDMS), tạo mạng liên kết ngang theo cơ chế phản ứng cộng (phản ứng hydrosylation, Sommer và Pietrusza, 1947) giữa các nhóm Vinyl và Hydro được mang bởi các mạch PDMS:

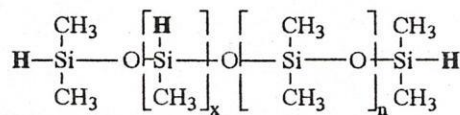


Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thường với xúc tác là platin (cloroplatinique).

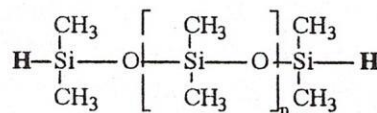
Trong đề tài, các mạch PDMS mang các nhóm vinyl được ký hiệu là Si-Vi, các mạch PDMS mang các nhóm hydrogen được ký hiệu là Si-H. Các loại mạch PDMS nghiên cứu:



2. Si-H*: Hydrogeno PDMS (Mn ≅ 10.000):



3. Si-H: α,ω dihydrogeno PDMS (Mn ≅ 1.000):



Gọi:

- τ_{H/vi}: hệ số tỷ lượng, là tỷ lệ số nhóm chức hydrogen trên số nhóm chức vinyl có trong hỗn hợp phản ứng:

$$\tau_{H/vi} = \frac{\sum[\text{H}]}{\sum[\text{Vinyl}]}$$

- ρ_H: tỷ lệ ban đầu của số nhóm chức H thuộc các mạch Si-H * đa chức trên tổng số nhóm chức H có trong hỗn hợp phản ứng:

$$\rho_H = \frac{\sum [\text{H}_{poly}]}{\sum [\text{H}_{poly}] + \sum [\text{H}_{\alpha\omega}]}$$

Các thí nghiệm được tiến hành theo đơn pha chế như trong bảng 1 dưới đây (ký hiệu theo nơi cung cấp nguyên liệu):

TT	Thí nghiệm	τ _{H/vi}	ρ _H	Mn Si-Vi (g/mol)
1	X1	1	1	10.000
2	X3	1	0,45	10.000
3	X5	1	0,72	10.000
4	X2	1,3	1	10.000
5	X4	1,3	0,45	10.000
6	X6	1,3	0,72	10.000

Bảng 1: Đơn pha chế các hỗn hợp PDMS khảo sát

Trong các thí nghiệm xúc tác sử dụng là 15 ppm/ kg PDMS, và chất ức chế phản ứng là 85 ppm/kg PDMS. Các nguyên liệu thí nghiệm được cung cấp bởi công ty Rhône Poulenc dưới dạng PDMS 2 thành phần A và B:

A: Các PDMS Si-Vi có chứa xúc tác và chất ức chế

B: Các PDMS Si-H

Khi tiến hành thí nghiệm ta trộn 2 thành phần A và B theo khối lượng tương ứng hệ số tỷ lượng nghiên cứu.

II.2. Các kỹ thuật nghiên cứu

II.2.1. Đo phổ hồng ngoại IRTF

Trong quá trình phản ứng tạo mạng nối ngang của PDMS, nồng độ các nhóm chức ≡Si-H và ≡Si-Vi giảm dần. Trên nguyên tắc này, để theo dõi tiến trình phản ứng hóa học của PDMS, mẫu thí nghiệm được chụp phổ IRTF theo thời gian phản ứng, tốc độ phản ứng được tính toán trên sự giảm độ hấp thụ của các nhóm hydrogen (2130 cm⁻¹) hoặc vinyl (1600 cm⁻¹). Độ chuyển hóa của nhóm chức ≡Si-H (φ_H), theo thời gian phản ứng, được tính theo công thức:

$$\phi_H = \frac{A_{Si-H}^0 - A_{Si-H}^t}{A_{Si-H}^0}$$

- A_{Si-H}^0 : Độ hấp thụ phổ IR của nhóm chức $\equiv Si-H$ vào đầu phản ứng
- A_{Si-H}^t : Độ hấp thụ phổ IR của nhóm chức $\equiv Si-H$ vào thời điểm t.

Phổ hồng ngoại được chụp trên thiết bị đo phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (IRTF) của hãng PERKIN ELMER. Mẫu đo được chuẩn bị từ pha sol ở bề dày vài μm .

II.2.2. Đo lưu biến Rheometer CARIMED CSL 500

Trong thí nghiệm lưu biến kế được sử dụng nhằm xác định biến thiên mô đun động G' của PDMS theo thời gian phản ứng nối mạng.

Lưu biến kế CARIMED CSL 500 bao gồm một buồng thí nghiệm có roto ($d = 4 \text{ cm}$) chuyển động tuần hoàn với tần số là 1Hz, áp lực lên mẫu là 600 N/m². Dưới tác động của chuyển động tuần hoàn, thiết bị đo momen xoắn của mẫu và tính các giá trị của mô đun động G' , G'' theo thời gian phản ứng:

$$G^* = G' + G''$$

trong đó: G^* : mô đun đàn hồi phức thể hiện tính chất đàn nhớt của vật liệu

G' : mô đun động còn lại (N.m⁻²)

G'' : mô đun tổn hao (N.m⁻²)

Các giá trị G^* , G' , G'' được ghi nhận tự động bởi lưu biến kế theo chương trình do đề tài yêu cầu.

II.2.3. Đo hồi phục từ hạt nhân RMN Bruker CXP 90

Phương pháp được sử dụng trong đề tài là đo hồi phục từ hạt nhân của hệ nghiên cứu. Trong một hệ polyme, tổng từ trường của các proton được mang trên các mạch polyme sẽ tạo nên một từ trường riêng của hệ, dưới tác động của từ trường ngoài được áp đặt vào với tần số dao động Lamor, từ trường hệ nghiên cứu sẽ có một dao động riêng tương ứng, khi tắt từ trường ngoài, dao động của hệ sẽ thể hiện sự hồi phục từ hạt nhân để trở về trạng thái cân bằng nhiệt động ban đầu.

Trong quá trình tạo mạng lưới, độ linh động các mạch polyme giảm dần, điều này được ghi nhận bởi RMN qua sự gia tăng tương tác của các proton trên các đoạn mạch do việc tạo thành các nút mạng. Như thế tương ứng với một thời điểm cụ thể của phản ứng hóa học, ta có thể đo được một đường cong biểu diễn hồi phục từ hạt nhân của tập các proton trong hệ. Quá trình phản ứng cho phép ghi nhận được các đường hồi phục từ hạt nhân khác nhau theo thời gian phản ứng θ : $M_x(t, \theta)$, càng về sau, mạng lưới càng dày đặc, độ linh động các proton càng giảm thì đường hồi phục từ hạt nhân càng ngắn.

Theo Cohen Addad [4], phương trình tổng quát của hồi phục từ hạt nhân các hệ gel polyme có dạng:

$$M_x^R(t) = \int dL_{ij} \int dr_{ij} m_x(t, r_{ij}, L_{ij}) L(L_{ij}/L_c) G(r_{ij}/\zeta(L_{ij}))$$

Trong đó:

$G(r_{ij}/\zeta(L_{ij}))$: phương trình phân bố vectơ đầu cuối đặc trưng đoạn mạch polyme có kích thước L_{ij} .

$L(L_{ij}/L_c)$: phương trình phân bố các tiểu vùng mạng có chiều dài L_{ij} , rộng L_c

Sự thay đổi tính chất của gel polyme phụ thuộc vào sự thay đổi kích thước của đoạn mạch hay của tiểu vùng mạng hay của cả hai cùng một lúc.

Lần lượt lấy tích phân của phương trình biểu diễn đường hồi phục từ hạt nhân theo thời gian hồi phục, ta có:

$$\chi_c = \frac{\int_0^\infty t^{-1/2} M_x^R(t) dt}{\int_0^\infty t^{-1/2} \left(\frac{dM_x^R}{dt} \right) dt} \propto \Lambda \Delta g \zeta_n^{-2} a^2$$

Với: Λ : đặc trưng độ cứng mạch polyme (phụ thuộc bản chất mạch phân tử)
 Δg : thể hiện tương tác riêng của spin – spin kết quả của tương tác lưỡng cực tồn tại trên mạch polyme.

$\zeta_n^{-2} a^2$: thể hiện hằng số thời gian của quá trình hồi phục và phụ thuộc vào mạng lưới lưu hóa, độ dài đoạn mạch ($\zeta(L_{ij})$).

Từ các kết quả trên χ_c được gọi là thông số cấu trúc RMN và tỷ lệ với nghịch đảo chiều dài đoạn mạch N của mạng lưới lưu hóa: $\chi_c \propto \frac{1}{N^v}$ với v hệ số thể tích trống chiếm giữ của mạch polyme [8].

Các thí nghiệm đo hồi phục từ hạt nhân được tiến hành trên máy RMN Bruker CXP 90 của hãng Bruker, hoạt động ở tần số 45 Mhz. Các mẫu thử dưới dạng lỏng, nhớt hoặc rắn (lưu hóa) được đo trong các ống thủy tinh kích thước 0.8 mm.

Các thí nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm Quang phổ Vật lý, Đại Học Tổng Hợp Joseph Fourier, Grenoble, Công Hòa Pháp.

III. Lý thuyết về điểm gel

Theo Flory, trong quá trình phản ứng nối mạng polyme, xác suất của phản ứng tạo mạng được tính theo công thức:

$$p = \frac{\phi_H \cdot \phi_{vi} \cdot \rho}{1 - \phi_H \cdot \phi_{vi} \cdot (1 - \rho)}$$

Với quan hệ phản ứng 1-1: $\phi_H \cdot N_H^i = \phi_{vi} \cdot N_{vi}^i \Rightarrow \phi_{vi} = \phi_H \frac{N_H^i}{N_{vi}^i} = \phi_H \tau_{H/vi}$

Suy ra:
$$p(t) = \frac{\tau \rho (\phi_H^i)^2}{1 - \tau (\phi_H^i)^2 (1 - \rho)} \quad (1)$$

τ, ρ : lần lượt là hệ số tỷ lượng và tỷ lệ số mạch hydrogeno PDMS đa chức trên tổng số mạch hydrogeno PDMS có trong mạch (đơn pha chế)

Tại điểm gel, xác suất phản ứng p sẽ trở thành xác suất tới hạn p_c và được định nghĩa theo lý thuyết cây Caley là:

$$p_c = \frac{1}{(f_H^w - 1)} \quad (2)$$

Với: f_H^w : số nhóm chức trung bình Si-H trên một mạch polyme

Gọi thông số gel ϵ là khoảng cách tại một thời điểm phản ứng nào đó p(t) với điểm gel p_c , ta có:

$$\epsilon = \frac{p(t) - p_c}{p_c} = \frac{p(t)}{p_c} - 1$$

Từ (1) và (2), thông số gel ϵ có thể trình bày lại như sau:

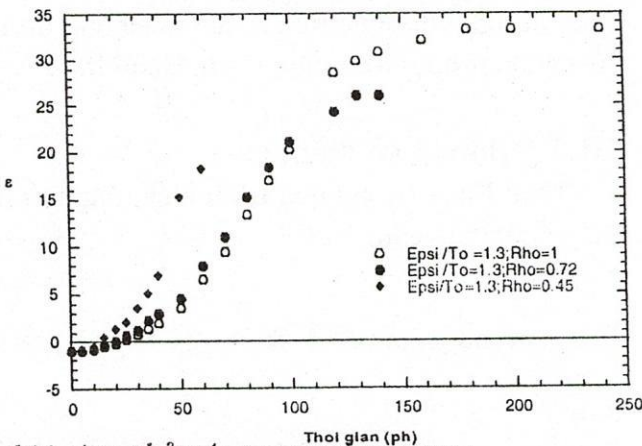
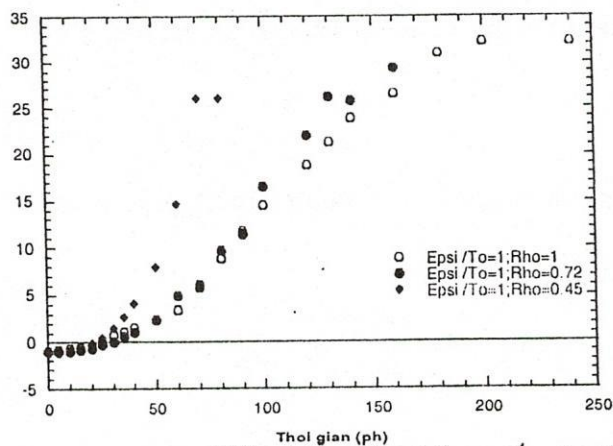
$$\epsilon = \left\{ \frac{\tau \rho \phi_H^2 (f_H^w - 1)}{1 - \tau \phi_H^2 (1 - \rho)} \right\} - 1 \quad (3)$$

Trường hợp lý tưởng, phản ứng nối mạng xảy ra hoàn toàn, cuối quá trình phản ứng độ chuyển hóa ϕ_H^{max} tiến đến 1, thông số gel sẽ đạt giá trị cực đại ϵ_{max} .

IV. Kết quả và bàn luận

IV.1. Thông số gel

Từ phương trình xác định thông số gel (3), lần lượt tính giá trị ϵ của quá trình tạo mạng theo độ chuyển hóa ϕ_H , xác định theo phương pháp IRTF, ta có thể xác định được đồ thị biến thiên thông số gel ϵ cho 6 mẫu thí nghiệm theo thời gian phản ứng như đồ thị 1 và 2. Các kết quả cho thấy ϵ có giá trị âm trước điểm gel, bằng không khi đến điểm tới hạn và lớn dần khi vượt qua điểm gel. Tuy có khác nhau về hệ số tỷ lệ nhưng do phụ thuộc vào độ chuyển hóa tối đa theo hydrogen nên trong cả 6 đơn pha chế, ϵ_{max} có giá trị tối đa gần 35 là giá trị thông số gel lớn nhất trong trường hợp đồng tỷ lệ lượng $\tau = 1$. Về hình dạng chung, đồ thị biến thiên thông số gel ϵ theo thời gian phản ứng đồng dạng với đồ thị đo lưu biến, G' và RMN, χ_c , và không giống đồ thị độ chuyển hóa hóa học ϕ_c theo thời gian [2], điều này chứng tỏ thông số gel thể hiện quá trình hình thành mạng lưới hơn là độ chuyển hóa phản ứng hóa học.



Biến thiên của thông số gel ϵ theo thời gian phản ứng tạo mạng ngang

Đồ thị 1: Các mẫu có $\tau = 1$

X1 ($\rho = 1$), X5 ($\rho = 0.72$), X3 ($\rho = 0.45$)

Đồ thị 2: Các mẫu có $\tau = 1.3$

X2 ($\rho = 1$), X6 ($\rho = 0.72$), X4 ($\rho = 0.45$)

IV.2. Xác định điểm tới hạn của gel

IV.2.1. Tính toán lý thuyết

Tại điểm gel, những tiểu vùng với kích thước cụ thể trong hệ phản ứng sẽ kết lại với nhau để tạo thành mạng không gian ba chiều, mặc dầu mạng lưới chưa hoàn chỉnh. Theo lý thuyết, lúc bấy giờ, xác suất chiếm vị trí phản ứng p sẽ bằng p_c và:

$$\epsilon = \frac{p}{p_c} - 1 \rightarrow 0$$

Theo phương trình (3):
$$\frac{\tau \rho (\phi_H^C)^2 (f_H^W - 1)}{1 - \tau (\phi_H^C)^2 (1 - \rho)} - 1 = 0$$

Suy ra:
$$\phi_H^C = \left[\frac{1}{\tau \rho (f_H^W - 2) + \tau} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Phương trình (4) cho thấy:

- Tăng hệ số tỷ lệ lượng τ_{H/V_i} dường như không làm tăng vận tốc chung của phản ứng hóa học [2] nhưng quá trình hình thành mạng lưới sẽ nhanh hơn (đồ thị 1, 2). Đồng thời độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel ϕ_H^C sẽ nhỏ hơn khi hệ số tỷ lệ lượng τ_{H/V_i} càng lớn.
- Trái lại sự gia tăng các mạch hai chức α, ω dihydrogeno PDMS sẽ làm tăng vận tốc phản ứng cũng như quá trình hình thành mạng lưới, đồ thị 1, 2. Tuy nhiên từ phương trình (3) cho thấy càng nhiều mạch ngắn $\rho_H < 1$ thì độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel ϕ_H^C càng cao.

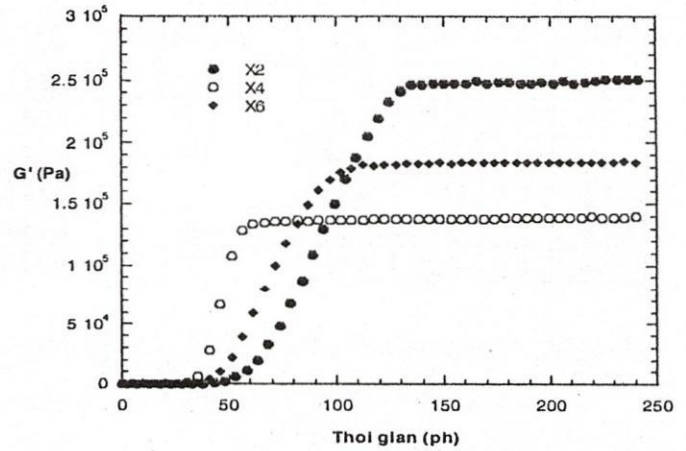
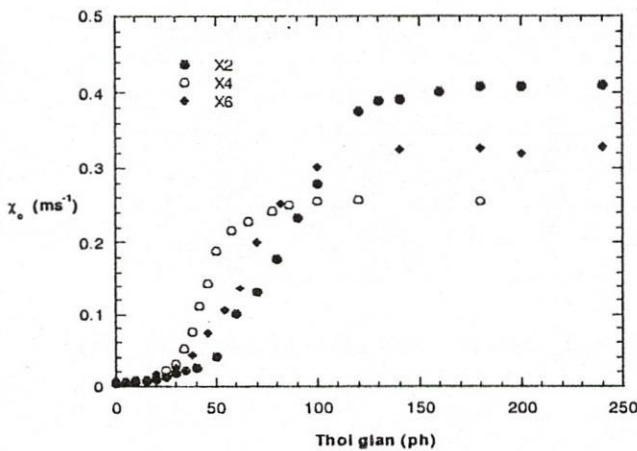
Các kết quả này phù hợp với thực nghiệm ghi nhận với các kết quả đo bằng lưu biến, G' , và RMN, χ_C .

Thế các giá trị tương ứng với các đơn pha chế khác nhau của từng đơn pha chế với độ chức trung bình của các mạch hydrogen PDMF $f_H^W = 37.4$, ta có giá trị các thông số gel tới hạn ϕ_H^C tương ứng với từng đơn pha chế.

IV.2.2. Xác định thực nghiệm

Trong thực nghiệm, điểm tới hạn gel được xác định trực tiếp lần lượt trên đồ thị biến thiên của mô đun động G' và thông số cấu trúc RMN χ_C theo thời gian phản ứng nối mạng.

Trong quá trình phản ứng tạo mạng nối ngang, trước khi xuất hiện gel, trong hệ phản ứng đã hình thành các tiểu vùng mạng (amas) với kích thước cụ thể, các tiểu vùng này phát triển tuyến tính với độ chuyển hóa hóa học của phản ứng nối mạng, ghi nhận bởi IRTF. Sự phát triển các tiểu vùng này được phản ánh bởi biến thiên của χ_C theo thời gian phản ứng trước khi có gel, điều này không nhận biết được đối với phương pháp đo lưu biến G' , đồ thị 3, 4.



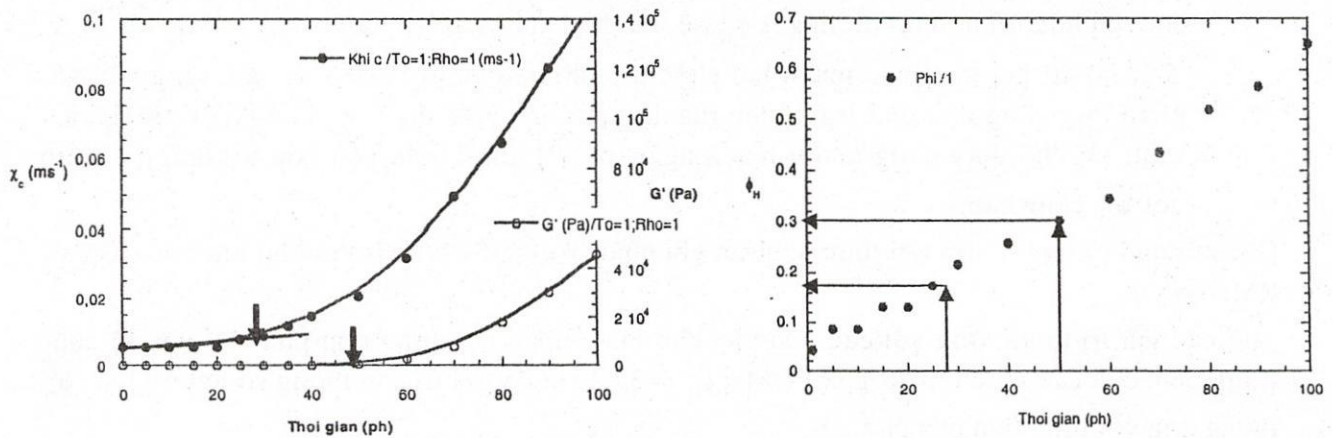
Mẫu thí nghiệm: $\tau = 1.3$ với X2 ($\rho = 1$), X6 ($\rho = 0.72$), X4 ($\rho = 0.45$)

Đồ thị 3: Biến thiên thông số cấu trúc RMN χ_C theo thời gian phản ứng hóa học

Đồ thị 4: Biến thiên mô đun động của hệ G' theo thời gian phản ứng hóa học

Tại điểm gel, các tiểu vùng nối lại với nhau tạo thành mạng lưới không gian ba chiều của hệ phản ứng, kích thước của mạng lưới tăng lên đột ngột, đồng thời làm tăng đột biến tính chất cơ lý của mạng lưới, G' , cũng như làm gia tăng năng lượng tương tác trung bình giữa các proton được mang trên mạng, χ_C .

Từ nhận xét trên, điểm gel của các hệ phản ứng được xác định qua thực nghiệm tại thời điểm phản ứng mà $G'(\theta)$ và $\chi_c(\theta)$ bắt đầu tách đường phát triển cơ sở, đồ thị 5:



Mẫu thí nghiệm: X1 ($\tau = 1, \rho = 1$)

Đồ thị 5: Phát triển χ_c và G' theo thời gian Đồ thị 6: Độ chuyển hóa hóa học ϕ_H theo thời gian phản ứng chung quanh điểm gel

Sau khi xác định thời gian xuất hiện gel, sử dụng đồ thị biểu diễn độ chuyển hóa ϕ_H theo thời gian phản ứng nối mạng, đồ thị 6, suy ra độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel ϕ_H^C cho từng đơn pha chế từ thực nghiệm.

Tổng hợp kết quả về độ chuyển hóa tới hạn và thời gian phản ứng cần thiết của 6 mẫu thí nghiệm xác định bằng các phương pháp khác nhau được trình bày trong bảng (2) dưới đây:

Mẫu	τ	ρ	Lý thuyết gel		RMN		Lưu biến	
			ϕ_H^C	Thời gian (ph)	ϕ_H^C	Thời gian (ph)	ϕ_H^C	Thời gian (ph)
X1	1	1	0.17	30	0.16	28	0.27	50
X5	1	0.72	0.19	28	0.20	29	0.32	45
X3	1	0.45	0.24	15	0.25	16	0.53	38
X2	1.3	1	0.15	23	0.16	26	0.3	50
X6	1.3	0.72	0.17	18	0.18	20	0.3	40
X4	1.3	0.45	0.21	11	0.25	15	0.45	30

Bảng 2: Thời gian phản ứng và độ chuyển hóa tới hạn ϕ_H^C của các đơn pha chế xác định bằng ba phương pháp khác nhau

Từ các kết quả thực nghiệm ta có nhận xét sau:

- Theo lý thuyết gel, tùy thuộc vào thành phần đơn pha chế, ta có các giá trị độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel ϕ_H^C , tương ứng khác nhau. Tuy nhiên một cách tổng quát với hệ PDMS nghiên cứu, điểm gel bắt đầu xuất hiện khi độ chuyển hóa của các nhóm hydrogen khoảng 20% (dao động từ 15% đến 25% theo nhóm chức hydrogen). Các kết quả chỉ ra khi tăng hàm lượng mạch ngắn α, ω dihydrogeno PDMS trong đơn pha chế (ρ giảm) thì độ chuyển hóa tới hạn ϕ_H^C để bắt đầu gel của nhóm chức hydrogen sẽ tăng lên, tuy nhiên do mạch ngắn linh động, vận tốc chung của phản ứng hóa học tăng, nên thời gian bắt đầu hiện tượng gel lại rút ngắn. Trong khi đó việc tăng hệ số tỷ lệ lượng

của hệ phản ứng sẽ rút ngắn thời gian cần thiết để tạo gel và độ chuyển hóa tới hạn ϕ_H^C cũng thấp hơn.

Kết quả này cho thấy vận tốc phản ứng hóa học và vận tốc hình thành mạng lưới đều phụ thuộc vào thành phần hóa học đơn pha chế.

- Hồi phục từ hạt nhân RMN, với thông số cấu trúc χ_c nhạy với thay đổi trạng thái mạch phân tử polyme đã phản ánh cấu trúc của hệ từ pha sol. Trước khi tăng đột ngột, giá trị χ_c đã khác không và tăng theo thời gian với hệ số góc rất nhỏ (gần bằng không), đồ thị 5. Giá trị χ_c thời gian này phản ánh ứng suất nội tồn tại trong hệ do những mắc mứu vật lý giữa các mạch polyme, tương tác vật lý cũng như sự phát triển các tiểu vùng mạng, nhưng chưa tạo thành mạng, gây nên trên các đoạn mạch. Tại điểm tới hạn $p \approx p_c$, mạng lưới hình thành, tương tác lưỡng cực của các đoạn mạch tăng lên đột ngột xác định giá trị χ_c tới hạn.

Qua bảng (2) cho thấy các giá trị ϕ_H^C xác định qua RMN rất gần với những giá trị về điểm tới hạn của gel hóa được tính toán từ lý thuyết, sai số dưới 5 %.

- Mô đun động G' , có độ trễ khá lớn trong việc phát hiện điểm tới hạn của sự gel hóa, khi so với hai phương pháp lý thuyết và RMN. Nguồn gốc của độ lệch giữa phương pháp đo lưu biến so với lý thuyết và RMN được giải thích do định nghĩa G' và độ nhạy của lưu biến kế. Trong khi RMN ghi nhận sự thay đổi trạng thái của các đoạn mạch trong quá trình phản ứng tạo nối mạng, ngay cả khi còn ở pha sol, G' chỉ ghi nhận được khi mạng lưới polyme thể hiện giá trị tính chất đàn hồi có ý nghĩa so với độ nhạy của lưu biến kế, đồ thị 6.

V. Kết luận

Sau khi nghiên cứu lý thuyết, công thức để tính thông số gel ϵ (Flory) đã được đề cập, từ đó công thức tính toán lý thuyết xác định độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel đã được đề nghị, và xác định bằng thực nghiệm qua các phương pháp đo hồi phục từ hạt nhân và đo lưu biến G' . Các kết quả chỉ ra rằng thông số gel ϵ thể hiện quá trình hình thành mạng lưới và phụ thuộc vào thành phần hóa học của đơn pha chế ban đầu. Việc xác định độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel ϕ_H^C cho thấy RMN đã chứng tỏ độ nhạy và cho kết quả gần với lý thuyết, sai số dưới 5%, trong khi đó với G' hầu như không xác định được điểm gel. Độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel ϕ_H^C thì phụ thuộc vào đơn pha chế. Việc tăng hệ số tỷ lệ cũng như các mạch hydrogeno PDMS hai chức và nhỏ trong hệ phản ứng sẽ làm thay đổi thời gian phản ứng và độ chuyển hóa tới hạn tại điểm gel.

STUDY ON THE THRESHOLD OF THE PERCOLATION OF NETWORKS FORMED OF POLYDIMETHYLSILOXANE

Phan Thanh Binh

ABSTRACT: Theoretical and experimental study of the thresholds of percolation on PDMS which has linking by chemical reaction between the vinyl group and hydrogen group attached on the polymers chains. The nuclear magnetic relaxation (NMR) used should be the technique sensible and have the result approached to the theoretical

threshold more than the measure of rheology. The result shows that the conversion at the threshold ($\approx 20\%$) and the time of reaction for the gelling are dependent on the composition of the system.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] PHAN THANH BÌNH, *Khảo sát ảnh hưởng của các nhóm chức vinyl và hydrogen trên quá trình tạo mạng ngang của Poly Dimethylsiloxane PDMS - Cao su silicon*, Khoa học và công nghệ, 38+39, 2002.
- [2] PHAN THANH BÌNH, *Polydiméthylsiloxane. Réseaux aléatoires (RMN) et propriétés électriques*, Luận Án Tiến Sĩ, Trường Đại học Tổng Hợp Joseph Fourier, 1998, Grenoble, France.
- [3] J.P. COHEN ADDAD, * B. PHAN THANH, H. MONTES, *Evidence for a linear NMR - Elasticity interrelationship in polymeric gels*, *Macromolecules*, 1997, 30,4374.
- [4] COHEN ADDAD, J.P., *NMR and statistical structures of gels*. In *Physical properties of polymeric Gels*, edited by Cohen Addad, J.P., John Wiley and sons, England, 1996.
- [5] ADAM, M., LAIREZ, D., *Sol - Gel transition*, In *Physical properties of polymeric Gels*, edited by Cohen Addad, J.P., John Wiley and sons, England, 1996.
- [6] COHEN ADDAD, J.P., *NMR and fractal properties of polymeric liquids and gels*. In *Progress in RMN Spectroscopy*; Emsley, J.W. Feeney, J., Sutcliffe, L.H., Eds.; Pergamon Press; Oxford, England, 1993.
- [7] ENRIQUE M. VALLES, CHRISTOPHER W. MACOSKO, *Properties of Networks Formed by End Linking of Poly(dimethylsiloxane)*, *Macromolecules*, 1979, vol12, No 4, 673
- [8] DE GENNES, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979.
- [9] FLORY, P.J., *Principle of Polymers Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.