

# **DỰ ĐOÁN ĐỘ BỀN MÔI TRƯỜNG CỦA POLYMER BẰNG CÁCH SỬ DỤNG CÁC CHƯƠNG TRÌNH TIN HỌC KẾT HỢP VỚI THỰC NGHIỆM**

**Đào văn Lượng**

Ban Đào Tạo Sau Đại Học ĐHQG TP. HCM

**Tôn Thất Minh Tân - Nguyễn Hữu Niếu**

Trung Tâm Nghiên Cứu Polymer ĐHQG TP. HCM

( Bài nhận ngày 10/07 /1998)

**TÓM TẮT:** Dự đoán độ bền của vật liệu polymer là một vấn đề rất quan trọng, phức tạp và lý thú. Việc xây dựng một phương pháp cho phép phán đoán nhanh và chính xác độ bền lão hóa của vật liệu polymer là vấn đề mang ý nghĩa khoa học và thực tiễn rất lớn.

Bài báo này sẽ nêu một số kết quả ban đầu trong việc xây dựng phương pháp dự đoán độ bền môi trường của vật liệu polymer, mà đối tượng chính là nhựa polyester không no (UPE), bằng cách sử dụng các chương trình tính toán trên computer và các phép tính trên cơ sở thực nghiệm.

## **1. MỞ ĐẦU**

Vật liệu polymer được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau do chúng có độ bền cao, chịu môi trường tốt, nhẹ, giá thành rẻ và dễ gia công thành các hình dạng phức tạp khác nhau. Bên cạnh những ưu điểm nổi bật đó, vật liệu polymer lại thể hiện một nhược điểm rất lớn là chúng dễ bị lão hóa trong quá trình sử dụng dưới tác dụng của các yếu tố môi trường như nhiệt độ, độ ẩm, oxy không khí, hóa chất, tác dụng của các bức xạ ...

Dự đoán độ bền của vật liệu polymer là một vấn đề rất phức tạp và lý thú đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu bằng những phương pháp khác nhau như phân tích hóa học, phân tích hóa lý, đo độ bền nhiệt, độ bền cơ lý ... Do quá trình phân hủy polymer xảy ra trong một thời gian dài, việc tiến hành các phương pháp thực nghiệm tốn rất nhiều thời gian và hiệu quả lại không cao. Việc xây dựng một phương pháp cho phép phán đoán nhanh và chính xác độ bền lão hóa của vật liệu polymer là vấn đề mang ý nghĩa khoa học và thực tiễn rất lớn [1-5].

Bài báo này sẽ nêu một số kết quả ban đầu trong việc xây dựng phương pháp dự đoán độ bền môi trường của vật liệu polymer, mà đối tượng chính là nhựa polyester không no (UPE), bằng cách sử dụng các chương trình tính toán trên computer và các phép tính trên cơ sở thực nghiệm.

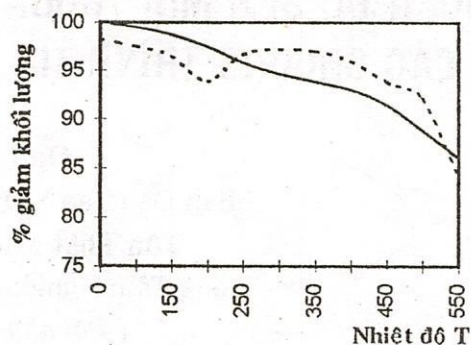
## **2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT :**

### **2.1. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng [6,8] :**

(Thermogravimetry analysis – TGA)

Các vật liệu polymer khi phân hủy thường giải phóng các hợp chất thấp phân tử. Phép phân tích TGA dựa trên nguyên tắc khảo sát sự thay đổi khối lượng của mẫu cần phân tích ở điều kiện nhiệt độ không đổi hay tốc độ gia nhiệt không đổi.

Giản đồ đường cong phân tích nhiệt TG biểu thị độ giảm khối lượng mẫu theo nhiệt độ, từ đó suy ra giản đồ phân tích nhiệt vi phân DTG đặc trưng cho tốc độ giảm khối lượng của mẫu đo (xem Hình 1). Trên đường cong DTG, mỗi cực trị tương ứng với một quá trình đứt một mối liên kết xác định của polymer. Dựa vào nhiệt độ tương ứng của các điểm cực trị, có thể dự đoán được độ bền các liên kết hóa học trong



Hình 1 : Giản đồ TG và DTG :  
 — : đường TG; ---- : đường DTG

polymer. Cũng dựa trên phương pháp TG có thể xác định được năng lượng hoạt hóa của quá trình phân hủy polymer theo 2 phương pháp sau:

a- Phương pháp Steady-state parameter-jump (SSPJ) [7]

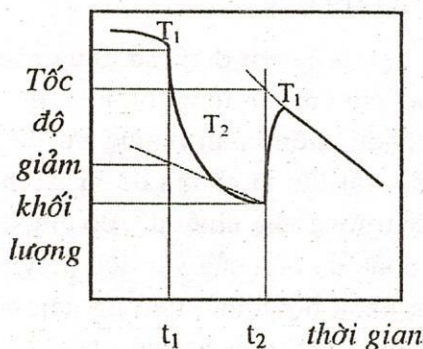
Xây dựng giản đồ DTG của mẫu polymer với tốc độ gia nhiệt không đổi theo thời gian (xem Hình 2);

Từ đó có thể tính năng lượng hoạt động hóa theo phương trình :

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{W_{1,2}}{W_{1,1}} \quad (2.1)$$

Trong đó  $T_1, T_2$  là nhiệt độ tương ứng tại thời điểm  $t_1, t_2$ ;

$W_{i,j}$  là tốc độ tổn thất khối lượng tại thời điểm  $t_i$  và ở nhiệt độ  $T_j$



Hình 2 : Giản đồ DTG của polymer

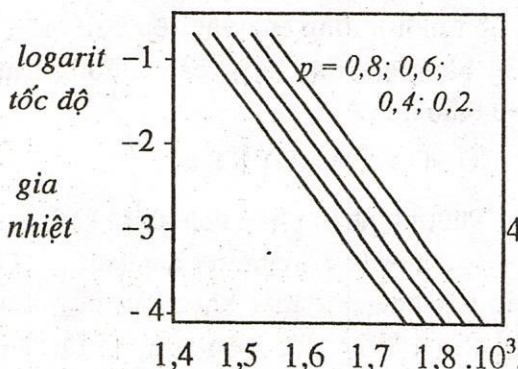
b- Phương pháp Isoconversion : [7]

Áp dụng phương trình Arrhenius cho đường cong biểu diễn logarit của tốc độ gia nhiệt theo nghịch đảo của nhiệt độ với mỗi mẫu polymer ở cùng một độ tổn thất khối lượng  $p$  (xem Hình 3).

Từ đó rút ra phương trình sau :

$$\log\left(p \frac{E_a}{RT}\right) \approx 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (2.2)$$

Trong đó  $E_a$  là năng lượng hoạt động hóa của quá trình phân hủy



Hình 3 : Sự phụ thuộc logarit của tốc độ gia nhiệt vào nghịch đảo của nhiệt độ, tương ứng với các giá trị  $p$  khác nhau.

polymer.

Từ giá trị  $E_a$  có thể tính toán được tuổi thọ  $\tau_2$  của vật liệu polymer ở nhiệt độ  $T_2$  tương ứng với độ tổn thất khối lượng  $p$  theo phương trình:

$$\tau_2 = \tau_1 \cdot \exp \left[ \left( -\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]; \quad (2.3)$$

Trong đó  $\tau_1$  là tuổi thọ của vật liệu được đo thực nghiệm trên TGA ở nhiệt độ  $T_1$  (với cùng giá trị  $p$ , trong thực tế thường đo ở nhiệt độ cao để rút ngắn thời gian).

**2.2. Phương pháp Hóa lượng tử :**

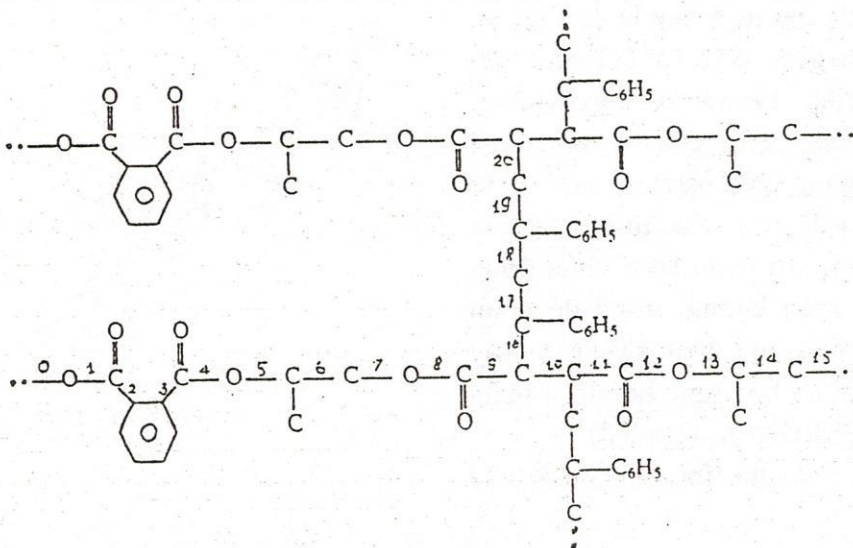
Hóa lượng tử cho phép tính toán năng lượng hoạt động hóa của các quá trình hóa học dựa trên phương trình sóng Schroedinger. Việc giải chính xác phương trình này cho các hệ phức tạp hơn ion  $H_2^+$  là không có khả năng, do đó phải sử dụng một loạt các phương pháp gần đúng dựa trên mô hình Born-Oppenheimer, tích số Hartree-Fock và xem các Orbital phân tử là tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử (phương pháp Linear Combination of Atomic Orbital - LCAO) [9]. Song việc giải gần đúng phương trình Schroedinger cho các mô hình polymer gặp rất nhiều khó khăn và tốn nhiều thời gian chạy máy tính. Để giải quyết vấn đề đó người ta áp dụng các phương pháp bán thực nghiệm; chúng cũng có thể cho kết quả khá chính xác, như phương pháp MINDO, MNDO, MNDO/AM1, MNDO/PM3 ... [10-13]

**3. Kết quả và bàn luận :**

**3.1. Tính năng lượng hoạt hóa đứt liên kết :**

Sơ đồ cấu tạo một đoạn mạch của nhựa UPE đã đóng rắn và các vị trí cần khảo sát được đưa ra trong Hình 4 :

Giá trị năng lượng hoạt hóa của việc đứt các mối liên kết tại các điểm khảo sát được tính toán theo phương pháp Hóa lượng tử bán thực nghiệm PM3 và được đưa ra trong Bảng 1 :



**Hình 4 :** Các vị trí liên kết cần khảo sát trên đoạn mạch UPE đã đóng rắn

**Bảng 1:** Năng lượng hoạt hóa đứt liên kết nhựa UPE đã đóng rắn ( Phương pháp PM3 )

Vị trí liên kết	E <sub>a</sub> kcal/mol	Vị trí liên kết	E <sub>a</sub> kcal/mol
0	81,4		
1	<b>71,9</b>	11	94,8
2	88,6	12	76,2
3	88,6	13	81,2
4	<b>71,8</b>	14	91,5
5	81,4	15	81,6
6	91,5	16	92,8
7	81,3	17	94,7
8	76,1	18	94,9
9	92,4	19	93,8
10	92,4	20	94,1

Qua kết quả tính toán, nhận thấy độ bền liên kết C–O trong liên kết ester giữa anhydrit phtalic (AP) và propylenglycol (PG) tương ứng với các vị trí 1 và 4 là yếu nhất ( tương ứng là 71,9 và 71,8 kcal/mol ).

Liên kết yếu tiếp theo là liên kết C–O trong ester giữa anhydritmaleic (AM) và PG (vị trí 8 và 12 với năng lượng hoạt hóa tương ứng là 76,1 và 76,2 kcal/mol).

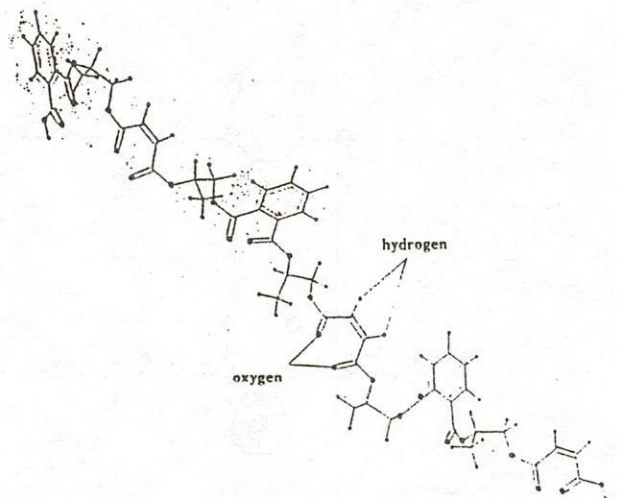
Như vậy, kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và các công trình nghiên cứu đã công bố trước đây cho rằng liên kết ester là liên kết kém bền hơn liên kết giữa

carbon với carbon [14,17] và do đó dưới tác động của môi trường, các liên kết ester bị phân hủy trước tiên.

Một điều rất lý thú được rút ra từ kết quả tính toán này là năng lượng hoạt hóa đứt liên kết ester giữa AM và PG lại cao hơn so với liên kết ester giữa AP và PG. Kết quả này trái ngược với điều mà nhiều người thường nghĩ là liên kết ester giữa AM và PG kém bền hơn giữa AP và PG do sự tồn tại của liên kết không no trong phân tử AM.

Vấn đề đặt ra ở đây là có thực sự là liên kết giữa AM và PG bền hơn liên kết giữa AP và PG hay không, hoặc do ảnh hưởng của sự tạo thành liên kết ngang giữa ester và AM ? Để trả lời vấn đề này, cần tính toán hóa lượng tử đối với nhựa UPE chưa đóng rắn trong chân không, trong đó đoạn phân tử UPE chưa đóng rắn được xây dựng và tối ưu hóa hình học trên phần mềm HYPERCHEM (Hình 5).

Kết quả tính toán được nêu



**Hình 5 :** Đoạn mạch UPE chưa đóng rắn.

trong

Bảng 2.

**Bảng 2:** Năng lượng hoạt hóa đứt liên kết nhựa UPE chưa đóng rắn ( Phương pháp PM3 )

Từ kết quả trên cho thấy giá trị năng lượng hoạt hóa đứt liên kết

Vị trí liên kết	$E_a$ kcal/mol	Vị trí liên kết	$E_a$ kcal/mol
0	81,2	8	74,3
1	<u>71,2</u>	9	91,5
2	88,5	10	128,4
3	88,5	11	91,4
4	<u>71,2</u>	12	74,3
5	81,6	13	80,4
6	90,9	14	90,6
7	81,6	15	80,7

cho hầu hết các vị trí trong phân tử UPE chưa đóng rắn là thấp hơn so với các giá trị tính toán trên nhựa

UPE đã đóng rắn . Điều này được giải thích rằng nhựa UPE khi đóng rắn do sự tạo thành các liên kết ngang làm cho cấu trúc mạch trở nên cứng hơn , sự tương tác giữa các nguyên tử trong mạch phân tử polymer tăng lên và dẫn đến kết quả là làm tăng độ bền liên kết, làm tăng giá trị năng lượng hoạt hóa. Kết quả cũng cho thấy các kết luận về độ bền

của các vị trí liên kết trong nhựa UPE lại được lặp lại .

### 3.2. Tính năng lượng hoạt hóa của quá trình phân hủy nhiệt :

Các mẫu polymer được tiến hành thực nghiệm bằng phương pháp TGA với tốc độ gia nhiệt tương ứng là 2, 4, 6, 8 và 10 °C/ phút. Áp dụng phương trình (2.2), thu được kết quả năng lượng hoạt hóa phân hủy là  $E_a = 69,5$  kcal/mol. Điều rất lý thú và đáng được ghi nhận là giá trị này xấp xỉ với giá trị tính toán theo phương pháp hóa lượng tử là 71,8 kcal/mol (giá trị thấp nhất, tương ứng với sự đứt liên kết ester giữa AP và PG tại vị trí số 4).

### 3.3. Dự đoán tuổi thọ của nhựa UPE :

Tiến hành gia nhiệt mẫu trên TGA ở 200°C, trong chân không và xác định thời gian  $\tau_1$  mà ở đó vật liệu bị tổn thất khối lượng tương ứng với các giá trị p lần lượt là 1, 2 và 3%. Khi áp dụng phương trình (2.3) để tính tuổi thọ  $\tau_2$  của vật liệu, có thể sử dụng 1 trong 2 giá trị năng lượng hoạt hóa là  $E_a = 69,5$  kcal/mol (từ kết quả phân tích nhiệt TGA), hoặc giá trị  $E_a = 71,8$  kcal/mol (từ tính toán hóa lượng tử). Các giá trị tuổi thọ  $\tau_2$  được tính toán tương ứng ở 25°C theo 2 giá trị  $E_a$  trên và các kết quả thực nghiệm đối chứng được

đưa ra trong Bảng 3.

**Bảng 3:** Tuổi thọ của vật liệu theo tính toán và thực nghiệm trong chân không

Bảng 3 cho thấy kết quả dự đoán tuổi thọ và giá trị thực nghiệm gần như xấp xỉ nhau, trong đó giá trị tính toán theo phương pháp hóa lượng tử gần với giá trị thực tế hơn so với giá trị thu được từ phương pháp phân tích nhiệt.

p	(%)	1	2	3
$\tau_1$	Phút	4,52	7,02	10,7
$\tau_2$ (tính toán bằng lượng tử)	ngày	103,6	174,6	251,8
$\tau_2$ (tính toán bằng TGA)	ngày	100,5	167,8	238,1
$\tau_2$ (đo thực tế)	ngày	105	179	257

Như vậy các giá trị năng lượng hoạt hóa thu được bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA hoặc bằng phương pháp tính toán hóa lượng tử đều có thể sử dụng để dự đoán tuổi thọ cho nhựa UPE với độ chính xác cao hơn so với các phương pháp đã được công bố trước đây.

#### 4. KẾT LUẬN

Qua các kết quả ban đầu đã nêu trên, có thể khẳng định rằng: hoàn toàn có khả năng nghiên cứu độ bền của các vật liệu polymer và dự đoán tuổi thọ của chúng trên cơ sở sử dụng các chương trình tính toán trên computer có kết hợp với thực nghiệm. Trong tương lai, công nghệ tin học ngày càng phát triển và hoàn chỉnh, chắc chắn nó sẽ đóng vai trò rất tích cực trong các nghiên cứu lý thuyết và ứng dụng của vật liệu polymer.

#### EXPERIMENTAL AND COMPUTER – BASED EVALUATION ON WEATHER – RESISTANCE OF POLYMER

Dao Van Luong – Ton That Minh Tan – Nguyen Huu Nieu

**ABSTRACT:** Evaluation on polymer weather - resistance is a complicated, important and interesting issue nowadays. Development a methodology enabling fast, accurate evaluation on polymer weather- resistance is of high interests in terms of academy and practice.

This article brings up some initial results in our survey on development a methodology for evaluating polymer weather - resistance, especially in unsaturated polyester (UPE). This methodology is based on programming softwares build up on experimental equations and calculations.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.Pát & H.MacSkásy  
Plastics : Their Behaviour In Fires  
*Akadémiai Kiadó, Budapest 1991*
2. R.Gaechter & H.Mueller  
Plastics Additives Handbook : Stabilizers, Processing Aids,  
Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants For Thermoplastics  
*Hanser Publishers, Wien 1990*
3. I.Hussian, S.H.Hamid & J.H.Khan

- Journal Of Vinyl And Additive Technology, Vol.1 (3) 137, 1995
4. *C.F.Cullis & M.M.Hirschler*  
The Combustion Of Organic Polymers  
*Oxford University Press, New York 1981*
  5. *J.A.Hiltz*  
Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, 22, 113, 1991
  6. *Nguyễn Lê Hương*  
Luận án Cao học  
*Trung tâm Polymer, Đại học Kỹ thuật, Đại học Quốc gia Tp.HCM, 1996*
  7. *Bernhard Wunderlich*  
Thermal Analysis  
*Academic Press, Inc., Sandiego, CA, 1990*
  8. *Phillip Jamin*  
Seminar : Thermal Analysis  
*Netsch, Germany, 1996*
  9. *I.N.Levine*  
Quantum Chemistry  
*Prentice-Hall International, New York, 1991*
  10. *J.M.S.Dewar & H.S.Rzepa*  
Journal Of American Chemical Society, 100, 774, 1978
  11. *J.M.S.Dewar & E.G.Zoebisch*  
Theochem, 49, 1, 1988
  12. *J.J.P.Stewart*  
Journal Of Computational Chemistry, 10, 209, 1989
  13. *J.J.P.Stewart*  
Journal Of Computational Chemistry, 11, 543, 1987
  14. *G.H.Irzi, C.T.Vijayakumar, J.K.Fink & K.Lederer*  
Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, 11, 277, 1990
  15. *C.T.Vijayakumar & K.Lederer*  
Thermochimica Acta, 173, 129, 1990
  16. *N.S.Allen*  
Engineering Plastics, 6, 247, 1996
  17. *K.Hummel*  
J.M.S.-Pure & Applied Chemistry, A30 (9&10), 621, 1993