

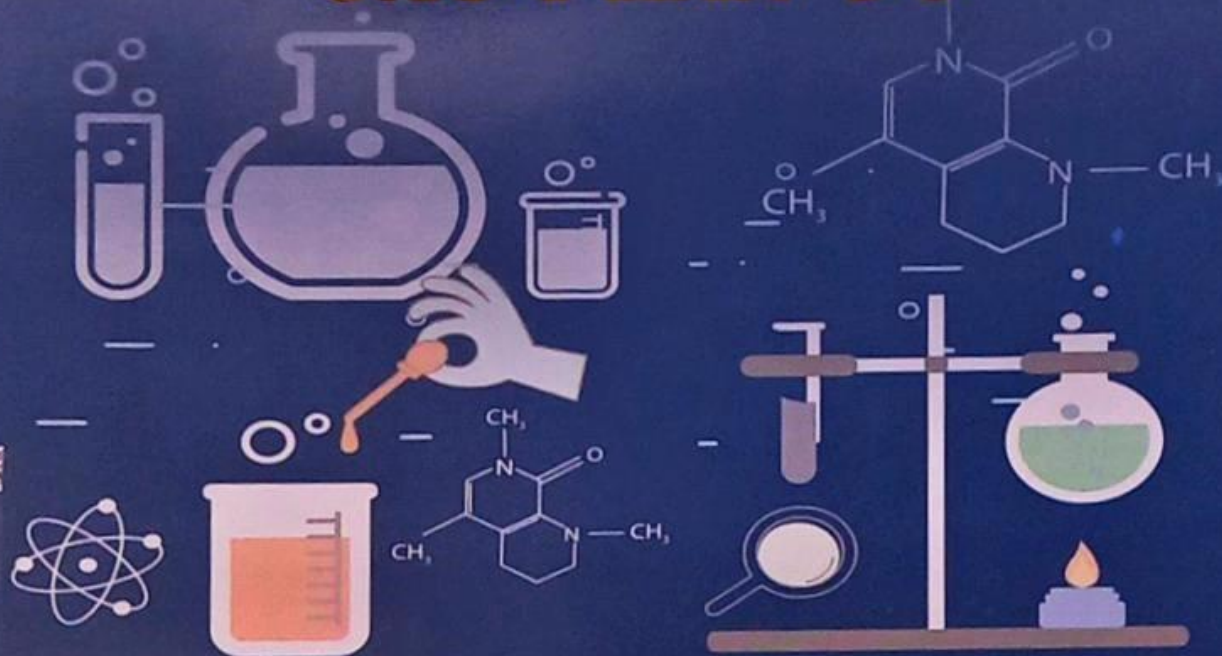


TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP HÀ NỘI

TS. Nguyễn Tuấn Anh (Chủ biên)
TS. Nguyễn Quang Tùng

GIÁO TRÌNH

HOÁ HỌC CÁC HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP HÀ NỘI

TS. Nguyễn Tuấn Anh (Chủ biên)

TS. Nguyễn Quang Tùng

GIÁO TRÌNH
HOÁ HỌC
CÁC HỢP CHẤT
CAO PHÂN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI
HÀ NỘI - 2020

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	9
Chương 1. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ POLYME	11
1.1. LỊCH SỬ HÌNH THÀNH VẬT LIỆU POLYME	11
1.2. SỰ PHÁT TRIỂN VẬT LIỆU POLYME	12
1.3. KHÁI NIỆM VẬT LIỆU POLYME	14
1.4. PHÂN LOẠI VẬT LIỆU POLYME VÀ DANH PHÁP	16
1.5. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA POLYME	17
1.6. ĐẶC TRƯNG VẬT LÝ CỦA POLYME.....	18
1.7. SỰ KHÁC NHAU GIỮA HỢP CHẤT POLYME VÀ HỢP CHẤT THẤP PHÂN TỬ.....	19
1.8. CÁC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP POLYME	21
CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG 1	24
Chương 2. PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP	25
2.1. PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP GỐC	26
2.1.1. Gốc tự do	26
2.1.1.1. Định nghĩa.....	26
2.1.1.2. Hoạt tính của gốc tự do.....	26
2.1.1.3. Các phản ứng của gốc tự do.....	26
2.1.2. Cơ chế và động học của phản ứng trùng hợp gốc.....	27
2.1.2.1. Giai đoạn khơi mào.....	27
2.1.2.2. Giai đoạn phát triển mạch.....	30
2.1.2.3. Giai đoạn ngắt mạch	30
2.1.2.4. Cấu trúc không gian của mạch polyme trùng hợp gốc.....	31
2.1.3. Các phương pháp tiến hành trùng hợp gốc	31

2.1.3.1.	Trùng hợp khối	32
2.1.3.2.	Trùng hợp dung dịch.....	32
2.1.3.3.	Trùng hợp nhũ tương	33
2.1.3.4.	Trùng hợp huyền phù.....	34
2.1.3.5.	Trùng hợp trong pha khí	35
2.1.4.	Phản ứng truyền mạch	35
2.2.	TRÙNG HỢP ION.....	35
2.2.1.	Trùng hợp cation.....	36
2.2.1.1.	Sự tạo thành cacbocation (ion cacboni) và các phản ứng của chúng.....	36
2.2.1.2.	Cơ chế phản ứng trùng hợp cation.....	38
2.2.2.	Trùng hợp anion.....	39
2.2.2.1.	Sự tạo thành cacbanion và các phản ứng của chúng.....	39
2.2.2.2.	Cơ chế của phản ứng trùng hợp anion....	40
2.3.	CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH TRÙNG HỢP.....	40
2.3.1.	Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	40
2.3.2.	Ảnh hưởng của nồng độ monome.....	41
2.3.3.	Ảnh hưởng của áp suất	41
2.3.4.	Ảnh hưởng của nồng độ và bản chất chất khơi đầu.....	41
2.4.	TRÙNG HỢP ANION PHỐI TRÍ CÓ MẶT XÚC TÁC ZIEGLER-NATTA.....	42
2.5.	ỨNG DỤNG CƠ CHẾ TRÙNG HỢP TRONG CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP CÁC POLYME	50
2.5.1.	Tổng hợp polystyrene	50
2.5.2.	Tổng hợp Polypropylen	63
2.5.2.1.	Quy trình công nghệ SPHERIPOL	66
2.5.2.2.	Công nghệ HYPOL-II.....	72

2.5.2.3. Quy trình công nghệ NOVOLEN	72
2.5.2.4. Chu trình công nghệ UNIPOL	74
2.5.2.5. Quy trình công nghệ của INNOVOLAN	74
2.5.3. Tổng hợp nhựa PVC	75
2.5.3.1. Cơ cấu phản ứng	75
2.5.3.2. Dây chuyền sản xuất PVC bằng phương pháp huyền phù.....	77
2.5.4. Tổng hợp nhựa PE	80
2.6. ĐỒNG TRÙNG HỢP	84
CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG 2	86
Chương 3. PHẢN ỨNG TRÙNG NGỪNG.....	87
3.1. KHÁI NIỆM PHẢN ỨNG TRÙNG NGỪNG	87
3.2. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA PHẢN ỨNG TRÙNG NGỪNG.....	89
3.3. TÍNH ĐỘ CHỨC TRUNG BÌNH CỦA POLYME VÀ ĐỘ CHUYỂN HÓA.....	90
3.4. PHÂN LOẠI PHẢN ỨNG TRÙNG NGỪNG.....	91
3.4.1. Phản ứng trùng ngưng cân bằng	91
3.4.1.1. Đặc tính của phản ứng trùng ngưng cân bằng	92
3.4.1.2. Các phương pháp tiến hành trùng ngưng.....	102
3.4.2. Phản ứng trùng ngưng không cân bằng	106
3.4.2.1. Phản ứng của fomandehyt và các andehyt khác với các phenol	107
3.4.2.2. Trùng ngưng phenl với fomandehyt	107
3.4.2.3. Phản ứng trùng ngưng fomandehyt với ure	113
3.4.2.4. Phản ứng của fomandehyt với melamin	114
3.4.2.5. Phản ứng trùng ngưng của fomandehyt với aniline	114

3.4.2.6.	Tương tác giữa cloanhydrit của axit dicacbonyl với diamin	115
3.4.2.7.	Tương tác giữa cloanhydrit của axit dicacbonyl với phenol.....	118
3.4.2.8.	Phản ứng của phenolat với cloanhydrit của axit dicacboxylic hoặc axit hai lần axit: tương tác giữa cloanhydrit của axit dicacbonyl với phenol	118
3.4.2.9.	Phản ứng trùng ngưng dicloankan với polysunfit	119
3.4.2.10.	Tương tác giữa dihydrazit và dicloanhydrit của các axit dicacboxylic	119
3.4.2.11.	Trùng ngưng giữa tetramin và bis-glyoxal	119
3.4.2.12.	Ưu và nhược điểm của phản ứng trùng ngưng trên bề mặt phân chia pha	119
3.5.	PHẢN ỨNG TRÙNG NGỪNG BA CHIỀU	120
3.6.	ỨNG DỤNG PHẢN ỨNG TRÙNG NGỪNG TRONG CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP CÁC MONOME	123
3.6.1.	Công nghệ tổng hợp Polyamit	123
3.6.1.1.	Tổng quan về Nilon 6 và Nilon 6,6	123
3.6.1.2.	Phương pháp tổng hợp sợi nylon 6,6	128
3.6.2.	Tổng hợp nhựa alkyt ứng dụng trong công nghệ sản xuất sơn alkyt.....	134
	CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG 3	138
	Chương 4. PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA HÓA HỌC CỦA POLYME	139
4.1.	TÍNH CHẤT CỦA PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA HÓA HỌC CỦA POLYME	139
4.2.	NHIỆT ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG.....	145
4.2.1.	Phản ứng chuyển hóa đồng dạng nhóm chức	145
4.2.2.	Phản ứng khâu mạch.....	154

CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG 4	159
Chương 5. TRẠNG THÁI VẬT LÝ CỦA POLYME	160
5.1. TRẠNG THÁI TẬP HỢP.....	160
5.2. TRẠNG THÁI PHA	161
5.2.1. Sự chuyển pha.....	161
5.2.2. Đường cong cơ nhiệt.....	161
5.2.2.1. Đường cong cơ nhiệt nhựa nhiệt dẻo	161
5.2.2.2. Đường cong cơ nhiệt nhựa nhiệt rắn.....	162
5.3. CÁC TRẠNG THÁI CỦA POLYME	162
5.3.1. Trạng thái mềm cao	163
5.3.2. Trạng thái thủy tinh.....	167
5.3.3. Trạng thái chảy nhớt	171
CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG 5	175
Chương 6. CÁC HIỆN TƯỢNG HỒI PHỤC VÀ QUY	
LUẬN BIẾN DẠNG CƠ BẢN CỦA POLYME.....	176
6.1. KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA.....	176
6.2. CÁC DẠNG HỒI PHỤC	176
6.2.1. Hồi phục biến dạng	176
6.2.2. Hồi phục ứng suất	177
6.2.3. Hồi phục sau tác dụng (đàn hồi sau tác dụng)	178
6.3. ĐẶC ĐIỂM CỦA HIỆN TƯỢNG HỒI PHỤC.....	178
6.3.1. Khái niệm.....	178
6.3.2. Ảnh hưởng của vận tốc tác dụng lực và nhiệt độ lên hiện tượng trễ	179
6.3.3. Ý nghĩa của vòng trễ	180
6.4. CÁC QUY LUẬN BIẾN DẠNG CỦA POLYME.....	181
6.4.1. Các quy luật biến dạng cơ bản của polyme	181
6.4.1.1. Biến dạng đàn hồi	181

6.4.1.2. Biến dạng dẻo	185
6.4.1.3. Biến dạng mềm cao	186
6.4.1.4. Biến dạng mềm cao	187
CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG 6	189
Chương 7. DUNG DỊCH POLYME	190
7.1. TỔNG QUAN VỀ DUNG DỊCH	190
7.1.1. Dung dịch lý tưởng	190
7.1.2. Dung dịch thật.....	190
7.2. LÝ THUYẾT VỀ DUNG DỊCH CÁC HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ.....	191
7.2.1. Thuyết Mixel.....	191
7.2.2. Thuyết phân tử	191
7.2.3. Thuyết mới.....	192
7.3. NHỮNG ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN CỦA DUNG DỊCH POLYME	192
7.3.1. Đặc trưng cơ bản của dung dịch polyme	192
7.3.2. Sự trương và hòa tan của dung dịch polyme	192
7.3.2.1. Sự trương và hòa tan	192
7.3.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến dung dịch và độ trương của polyme	193
7.4. HÓA DỀO POLYME	193
CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG 7	198
TÀI LIỆU THAM KHẢO	199

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học cao phân tử là một trong những học phần cơ sở chuyên ngành quan trọng đối với ngành công nghệ vật liệu polyme và composit. Học phần này đã được đưa vào chương trình đại học ở nước ta từ năm 1963. Nhưng các tài liệu tiếng Việt phục vụ cho học phần này trong hệ thống các trường đại học thuộc khối kỹ thuật vẫn còn chưa nhiều và chủ yếu in ấn ở dạng lưu hành nội bộ trong các trường.

Vì vậy, dựa trên cơ sở tham khảo của các tác giả trước đây và cũng như dựa trên sự giảng dạy kinh nghiệm nhiều năm tại Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, chúng tôi mạnh dạn biên soạn cuốn giáo trình này nhằm mục đích trang bị cho sinh viên đang theo học ngành Công nghệ Hóa học Hữu cơ các kiến thức cơ bản về hóa học cao phân tử: các phản ứng tổng hợp polyme, phương pháp tiến hành tổng hợp polyme, phản ứng biến đổi polyme, các trạng thái vật lý của polyme, dung dịch polyme, giới thiệu một số công nghệ tổng hợp polyme...

Trong quá trình biên soạn, có thể không tránh khỏi những sai sót, mặt khác đây là lần đầu tiên xuất bản chắc chắn sẽ có những sai sót về nội dung và hình thức. Vì vậy, chúng tôi xin chân thành cảm ơn mọi ý kiến đóng góp nhằm làm cho nội dung của cuốn giáo trình được hoàn thiện hơn. Chúng tôi cũng bày tỏ lòng cảm ơn trân thành đối với các đồng nghiệp trong khoa Công nghệ Hóa học - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Phòng Khoa học Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội đã giúp đỡ để bản thảo cuốn giáo trình được hoàn thành.

Các tác giả