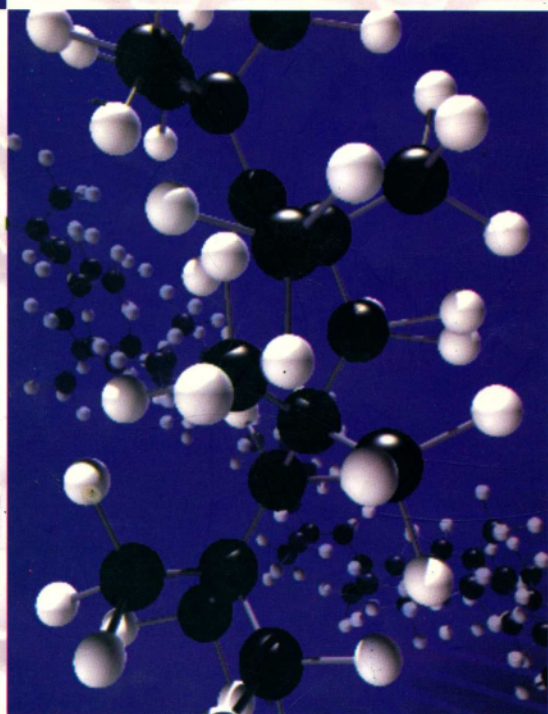


BÙI CHƯƠNG

Phương pháp **TRÙNG NGƯNG Polyme**





BÙI CHƯƠNG

Phương pháp
TRÙNG NGỪNG Polyme

MỤC LỤC

	Trang
Mở đầu	1
Chương 1. Một số khái niệm cơ bản	3
1.1. Trùng hợp và trùng ngưng	3
1.2. Trùng ngưng cân bằng và trùng ngưng không cân bằng	5
1.3. Các phương pháp tiến hành trùng ngưng	8
1.4. Các monome sử dụng trong phản ứng trùng ngưng	16
Chương 2. Phản ứng trùng ngưng cân bằng	22
2.1. Hướng của phản ứng trùng ngưng	22
2.2. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hướng phản ứng trùng ngưng	29
2.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ	30
2.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ	31
2.3. Cơ chế trùng ngưng cân bằng của axit dicarboxylic với glycol và diamini	34
23.1. Cơ chế phản ứng trùng ngưng	34
23.2. Sự ngắt mạch khi trùng ngưng	40
23.3. Động học phản ứng trùng ngưng	41
2.4. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình trùng ngưng cân bằng	45
24.1. Ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ	45
24.2. Ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ	46
24.3. Ảnh hưởng của xúc tác	47
24.4. Ảnh hưởng của hằng số cân bằng đến khối lượng phân tử	48
2.5. Điều chỉnh khối lượng phân tử của sản phẩm trùng ngưng cân bằng	50
2.6. Các phản ứng xảy ra đồng thời với tương tác của các nhóm chức	55

2.6.1. Phản ứng cắt mạch	55
2.6.2. Phản ứng tái tạo	58
2.6.3. Phản ứng đồng trùng ngưng	60
2.7. Trùng ngưng ba chiều	66
Chương 3. Trùng ngưng không cân bằng	72
3.1. Trùng ngưng phenol với andehyt	75
3.2. Trùng ngưng fomandehyt với ure	84
3.3. Trùng ngưng fomandehyt với melamin	86
3.4. Trùng ngưng fomandehyt với anilin	88
3.5. Phản ứng giữa cloanhydrit của axit dicarboxylic và diamin	89
3.6. Phản ứng của phenolat và cloanhydrit của axit dicarboxylic	101
3.7. Các polyme cơ nguyên tố	104
Chương 4. Một số đặc điểm về tính chất của polyme trùng ngưng	110
4.1. Độ bền hóa học	111
4.2. Cấu tạo mạch phân tử và nhiệt độ nóng chảy	112
4.3. Đặc điểm phân hủy nhiệt	114
4.4. Một số đặc điểm của polyme tổng hợp trên bề mặt phân chia pha	116
Chương 5. Một số dạng đặc biệt của quá trình trùng ngưng	119
5.1. Trùng ngưng các monome vô cơ và cơ nguyên tố	119
5.1.1. Polyme vô cơ	120
5.1.2. Polyme cơ nguyên tố	120
5.2. Trùng ngưng gốc	122
5.3. Trùng ngưng các hợp chất vinyl	125
5.4. Về quá trình tạo hình kèm theo phản ứng hóa học	126
Tài liệu tham khảo	135

LỜI NÓI ĐẦU

Phản ứng trùng ngưng là một phương pháp tổng hợp có vai trò quan trọng trong sản xuất công nghiệp các polyme tổng hợp. Chính bằng phương pháp này đã điều chế ở qui mô công nghiệp polyme tổng hợp đầu tiên – nhựa phenolfomandehit. Từ đó đến nay phương pháp này đã cho phép sản xuất qui mô công nghiệp một loạt các polyme quan trọng như polyamit, polyuretan, các polyeste khác nhau (polyeste không no, ankyl, PET), các hợp chất cơ silic, polycacbonat, một loạt các hợp chất mạch vòng chịu nhiệt v.v..

Sự ứng dụng công nghiệp rộng rãi của phương pháp trùng ngưng trước hết là do các nguyên liệu đầu cho phản ứng rất phổ biến (ví dụ phenol, fomandehyt, ure, axit dicacboxylic v.v.). Ngoài ra, các polyme trùng ngưng có những tính chất sử dụng rất quý như độ chịu mài mòn cao của polyuretan, khả năng kéo sợi của polyamit hoặc độ bền cơ học rất tốt của polycacbonat.

Gần đây cũng đã xác định được rằng, các quá trình trùng ngưng là cơ sở của phản ứng tổng hợp sinh học nhiều polyme sinh học quan trọng, trong đó có protein. Do đó có thể hy vọng rằng việc ứng dụng các nguyên tắc tổng hợp sinh học vào tổng hợp một số polyme trùng ngưng mới sẽ đạt nhiều kết quả.

Mặc dù có tầm quan trọng rất lớn cũng như có sự quan tâm ngày càng tăng của giới khoa học nhưng so với một phương pháp tổng hợp polyme khác là phương pháp trùng hợp thì các tài liệu nghiên cứu về phương pháp trùng ngưng còn ít. Đặc biệt ở Việt Nam các tài liệu về hóa học polyme còn khiêm tốn thì vấn đề này thể hiện càng rõ rệt. Vì vậy,

việc cung cấp tài liệu tiếng Việt về phản ứng trùng ngưng là rất cần thiết đối với các sinh viên, học viên cao học cũng như nghiên cứu sinh chuyên ngành vật liệu polyme và composit.

Cuốn sách **“Phương pháp trùng ngưng polyme”** trình bày một số khái niệm cơ bản nhất của phản ứng này cũng như một số quy luật cơ bản của quá trình. Việc nắm được các kiến thức cơ bản này sẽ giúp người đọc dễ dàng hơn khi học theo chương trình môn “Hóa học polyme”. Cũng vì mục đích này mà cuốn sách không trình bày quá sâu về cơ chế cũng như động học của phản ứng trùng ngưng. Những vấn đề này chỉ được nêu lên khi thật cần thiết và ở dạng đơn giản nhất.

Cuốn sách sẽ có ích cho các sinh viên năm cuối, học viên cao học và nghiên cứu sinh chuyên ngành vật liệu polyme và composit khi nghiên cứu môn “Hóa học polyme”. Nó cũng sẽ giúp ích cho những cán bộ nghiên cứu và những bạn đọc muốn tìm hiểu về phương pháp tổng hợp polyme này.

Tác giả xin chân thành cảm ơn GS. TSKH. Trần Vĩnh Diệu, PGS. TS. Phan Thị Minh Ngọc, đã đọc và có những góp ý sâu sắc cho cuốn sách này. Tác giả cũng cảm ơn các đồng nghiệp, đặc biệt là TS. Đoàn Thị Yến Oanh đã giúp đỡ nhiệt tình để cuốn sách ra đời. Tác giả nhận thức được rằng cuốn sách không tránh khỏi những nhược điểm và xin cảm ơn mọi ý kiến nhận xét và góp ý để cuốn sách được tốt hơn.

Tác giả

Chương 1.

Một số khái niệm cơ bản

1.1. Trùng hợp và trùng ngưng

Sự tổng hợp các polyme các monome dựa trên hai quá trình cơ bản là trùng hợp và trùng ngưng. Trên thực tế tất cả các trường hợp tổng hợp polyme đều thuộc về một trong hai quá trình này.

Theo định nghĩa của Carothers, trùng hợp là quá trình trong đó polyme thu được có thành phần giống hết các monome ban đầu. Còn trùng ngưng là quá trình trong đó polyme thu được có thành phần khác với polyme ban đầu. Trùng ngưng khác trùng hợp ở chỗ quá trình tạo thành polyme có kèm theo việc tách ra các hợp chất thấp phân tử.

Sự phát triển của hóa học polyme thời gian gần đây cho thấy khá nhiều trường hợp đặc biệt chưa được phản ánh trong định nghĩa của Carothers, tuy nhiên những định nghĩa này về cơ bản vẫn được sử dụng cho tới ngày nay.

Mặc dù vậy, để có thể phân biệt rõ quá trình trùng hợp và trùng ngưng, cần xem xét một số đặc điểm cơ bản của giai đoạn cơ bản trong quá trình – giai đoạn phát triển mạch.

Trong quá trình trùng ngưng, polyme được tạo thành qua phản ứng hóa học của các phân tử monome với hai hoặc nhiều nhóm chức. Cứ sau

một *động tác* phát triển mạch polyme thì có hai trung tâm phản ứng bị triệt tiêu.

Trung tâm phản ứng trong phân tử polyme là phần của phân tử tham gia phản ứng hóa học và phải chịu những thay đổi nhất định từ phản ứng hóa học nào đó. Trong các quá trình trùng ngưng, các trung tâm phản ứng có thể có bản chất hóa học khác nhau: các nhóm chức, ion, gốc v. v..

Để thu được polyme bằng phương pháp trùng ngưng trên thực tế có thể sử dụng bất kỳ phản ứng tổng hợp hữu cơ (hoặc vô cơ) nào dẫn đến sự tạo thành liên kết giữa các trung tâm phản ứng của monome. Về nguyên tắc bất kỳ một hợp chất nào có chứa hoặc có thể tạo thành không dưới hai trung tâm phản ứng đều có thể trở thành polyme qua phản ứng trùng ngưng.

Sự phát triển mạch polyme được thực hiện bằng tương tác giữa các trung tâm phản ứng mà trong đó trong một động tác phát triển có hai trung tâm tham gia và vì thế chúng bị triệt tiêu.

Như vậy, hóa học các quá trình trùng ngưng chính là hóa học của các hợp chất hai nhóm chức (lưỡng chức) và nhiều nhóm chức (đa chức).

Quá trình trùng hợp lại xảy ra bằng cách kết hợp liên tiếp các phân tử monome không no hoặc mạch vòng và cứ sau một động tác phát triển thì trung tâm phản ứng lại phục hồi. Cũng như trường hợp trùng ngưng, trung tâm phản ứng ở đây có thể là ion, gốc, nhóm chức v. v.. Trung tâm phản ứng trong trường hợp này chỉ tồn tại ở cuối mạch đang phát triển. Sự phát triển mạch được thực hiện bằng tương tác giữa một trung tâm phản ứng trong mạch polyme với một monome và như vậy chỉ có một phân tử monome bị triệt tiêu, còn trung tâm phản ứng trên mạch được phục hồi.

