

Chương 2

Trùng hợp gốc

Trùng hợp là phản ứng kết hợp một số lớn các phân tử monome với nhau tạo thành hợp chất cao phân tử, không giải phóng sản phẩm phụ có phân tử lượng thấp vì thế mắt xích cơ sở của polyme có cùng thành phần với monome.

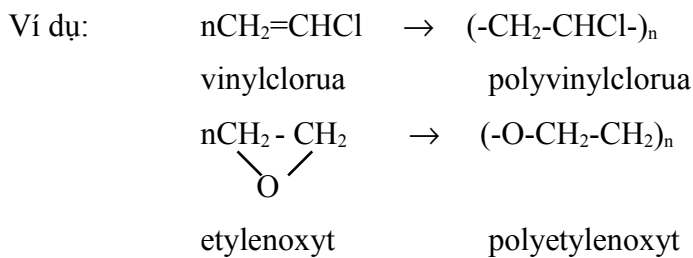
Phương trình tổng quát của phản ứng trùng hợp gốc có thể viết:



Dựa vào bản chất của trung tâm hoạt động, người ta chia quá trình trùng hợp thành các loại: trùng hợp gốc, trùng hợp ion. Trong đó phản ứng trùng hợp gốc (trung tâm của phản ứng là gốc tự do) là một trong những phương pháp phổ biến nhất để tổng hợp các hợp chất cao phân tử. Hầu hết các polyme mạch cacbon được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như cao su, sợi, chất dẻo... đều được sản xuất bằng phương pháp trùng hợp gốc từ các monome tương ứng.

Điều kiện để monome tham gia phản ứng trùng hợp gốc là:

- các monome có liên kết đôi
- các monome có cấu tạo vòng

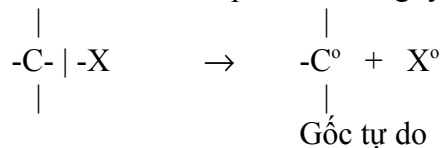


2.1. Gốc tự do

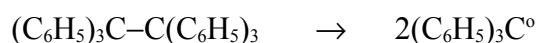
2.1.1. Định nghĩa

Gốc tự do là những nguyên tử (nhóm nguyên tử) hay một phần của phân tử có chứa điện tử tự do (chưa ghép đôi).

Gốc tự do được tạo thành do sự phân cắt đồng ly liên kết của các phân tử.



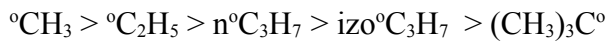
Ví dụ gốc $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\circ$ được tạo thành do sự phân cắt đồng ly liên kết của phân tử hexaphenyletan:



2.1.2. Hoạt tính của gốc tự do

Gốc tự do có hoạt tính càng mạnh khi mức độ ổn định điện tử tự do ở gốc càng cao. Vì vậy bất cứ hiệu ứng gì làm thay đổi mức độ ổn định của điện tử tự do trên gốc đều làm giảm hoạt tính của gốc tự do.

Hoạt tính của các gốc ankyl có thể sắp xếp như sau:

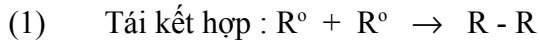


Sự giảm hoạt tính của các gốc tự do nhóm ankyt như trên là do hiệu ứng cảm ứng gây nên (các nhóm $-\text{CH}_3$ có tính chất đẩy điện tử), làm cho mật độ điện tử trên gốc tự do tăng lên, nghĩa là mức độ định vị điện tử trên gốc bị thay đổi, do đó làm giảm hoạt tính của gốc tự do.

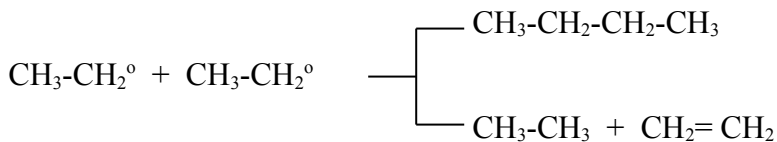
2.1.3. Các phản ứng của gốc tự do

Giả sử trong hệ phản ứng trùng hợp gốc gồm có : gốc tự do R° , monome M, hợp chất R_1X . Khi đó gốc tự do có thể tham gia các phản ứng sau:

a. Phản ứng giữa các gốc tự do với nhau: xảy ra theo 2 hướng

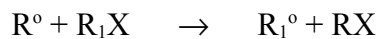


Ví dụ nếu trong hệ phản ứng có các gốc $\text{CH}_3\text{-CH}_2^{\circ}$ thì giữa các gốc này có thể xảy ra phản ứng :



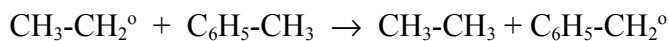
b. Phản ứng chuyển mạch :

Giữa gốc tự do R° và hợp chất R_1X có thể xảy ra phản ứng :



Phản ứng tạo nên một gốc mới (R_1°) nên được gọi là phản ứng chuyển mạch. Phản ứng chuyển mạch càng dễ xảy ra nếu gốc mới được tạo thành (R_1°) bền hơn (có năng lượng tự do thấp hơn) gốc ban đầu (R°).

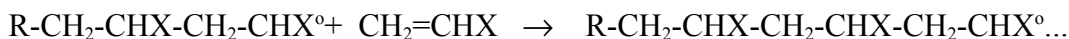
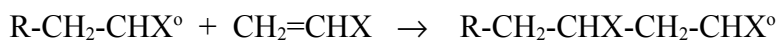
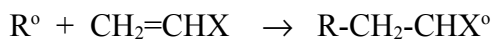
Ví dụ: Nếu phản ứng trùng hợp gốc $\text{CH}_3\text{CH}_2^{\circ}$ xảy ra trong môi trường toluen thì có phản ứng chuyển mạch sau:



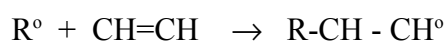
Năng lượng hoạt hoá (E_a) của phản ứng chuyển mạch phụ thuộc rất nhiều vào bản chất tác nhân chuyển mạch (R_1X) và có giá trị trong khoảng từ $6 \div 20$ kcal/mol.

c. Phản ứng cộng hợp vào liên kết đôi:

Phản ứng này dễ dàng xảy ra và trong nhiều trường hợp dẫn đến sự trùng hợp tạo thành sản phẩm polyme nếu điều kiện cho phép:



Trong khi đó phản ứng giữa gốc tự do R° và diphenyletylen khó có khả năng dẫn đến trùng hợp tạo thành polyme, vì có sự cản trở không gian của phân tử diphenyletylen:





2.2. Cơ chế và động học của phản ứng trùng hợp gốc

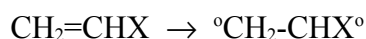
Phản ứng trùng hợp nói chung, phản ứng trùng hợp gốc nói riêng bao gồm 3 giai đoạn chính đó là: khơi mào, phát triển mạch và ngắt mạch. Ngoài ra còn có thể xảy ra các phản ứng chuyển mạch (chúng ta sẽ xét ở một phần riêng).

2.2.1. Giai đoạn khơi mào

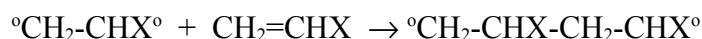
Mục đích của giai đoạn khơi mào là tạo thành các gốc tự do ban đầu cần thiết, làm trung tâm cho các phản ứng để phát triển mạch phân tử. Tùy theo bản chất của từng phương pháp dùng để tạo gốc tự do ban đầu mà chúng ta phân biệt 4 trường hợp sau:

a. Khơi mào nhiệt

Sử dụng nhiệt để tạo gốc tự do. Sự tạo gốc tự do xem như là quá trình mở liên kết đôi tạo nên 1 lưỡng gốc:

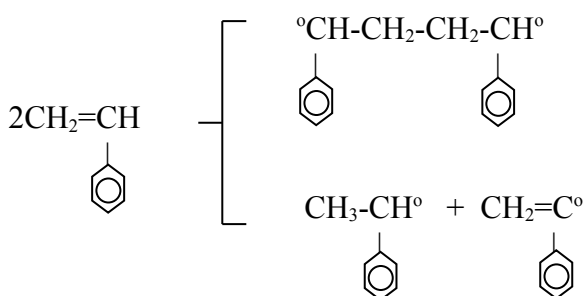


Lưỡng gốc tạo thành sẽ tương tác với monome:



Tuy nhiên cơ chế này rất khó xảy ra, bằng phương pháp khơi mào nhiệt khó có thể tổng hợp được polyme. Bởi vì nếu lưỡng gốc có tạo thành đi chẳng nữa thì chúng cũng vòng hoá ngay tức khắc hoặc xảy ra các phản ứng nội phân tử khác vì vậy rất khó để tạo thành sản phẩm polyme.

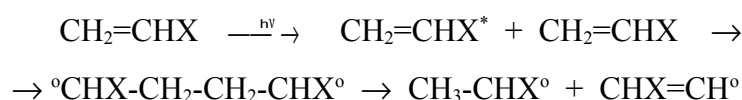
Nhiều monome thực tế không trùng hợp nhiệt được nếu như không có oxy hoặc tạp chất khác đóng vai trò chất khơi mào, ví dụ: vinylaxetat, vinylclorua, acrynitrit.... Chỉ có metylmetacrylat ((MMA) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$) và styren là có thể trùng hợp theo phương pháp khơi mào nhiệt. Đối với styren có thể xảy ra theo hai cơ chế sau:



Tuy nhiên do năng lượng hoạt hoá của quá trình khơi mào nhiệt rất lớn nên tốc độ quá trình trùng hợp xảy ra rất chậm và phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Ví dụ, đối với quá trình trùng hợp nhiệt MMA, lượng polyme tạo thành trong 1 giờ ở 70°C là 0,0081%, ở 130°C là 0,12%. Vì thế phương pháp này không có ý nghĩa trong thực tế.

b. Khơi mào quang hoá

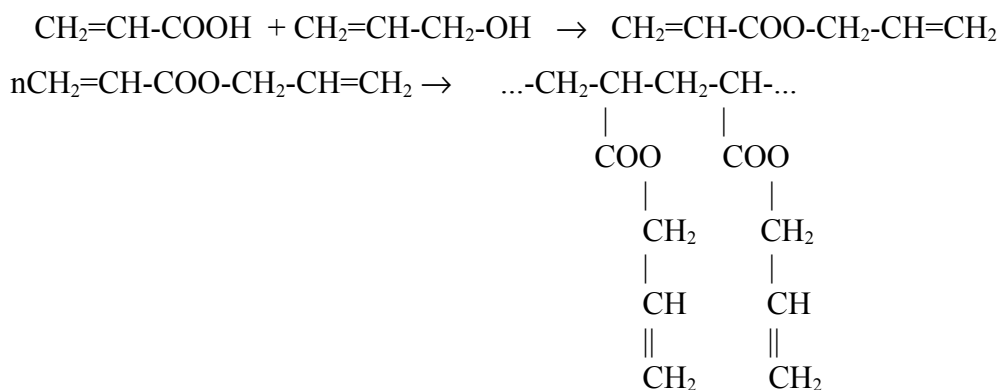
Dưới tác dụng của tia tử ngoại, monome sẽ chuyển sang trạng thái kích thích, va chạm với một phân tử monome khác tạo thành lưỡng gốc và do sự đứt không cân đối tạo thành 2 gốc tự do:



Vì sự tạo thành gốc tự do bằng phương pháp khơi mào quang hoá xảy ra do sự hấp thụ trực tiếp lượng tử năng lượng, nên có thể tiến hành trùng hợp ở nhiệt độ thấp, mà ở nhiệt độ này các phương pháp khác không tiến hành trùng hợp được.

Trùng hợp quang hoá có tính chọn lọc cao. Tùy theo bản chất của monome mà chúng ta phải chọn ánh sáng có bước sóng thích hợp. Ví dụ khi trùng hợp quang hoá MMA nếu ánh sáng có bước sóng $\geq 2000\text{Å}$ thì mới xảy ra sự trùng hợp..

Thậm chí nếu chọn được bước sóng ánh sáng thích hợp người ta có thể trùng hợp quang hoá este của allilalcol và axit metacrylic trên nối đôi axit metacrylic còn nối đôi của allilalcol vẫn được bảo vệ:

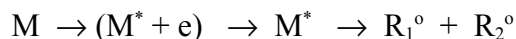


c. Khởi mào bức xạ

ở mức độ chuyển hoá thấp thì trùng hợp bức xạ tuân theo những quy luật của trùng hợp quang hoá nhưng ở những giai đoạn chuyển hoá sâu hơn thì cơ chế trở nên phức tạp.

Khi người ta dùng các tia bức xạ như tia α , β , tia Ronghen, dòng điện tử gia tốc... tác dụng lên monome thì sẽ tạo thành các gốc tự do hoạt động khơi mào cho quá trình trùng hợp.

Cơ chế của quá trình như sau:



M: có thể là phân tử monome, dung môi hay một chất nào có mặt trong hệ

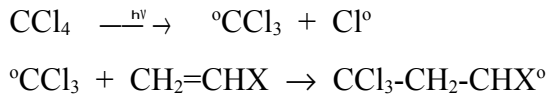
Các gốc được sinh ra (R_1° , R_2°) nếu càng bền (năng lượng tự do càng thấp) thì năng lượng bức xạ cần dùng càng cao hay nói cách khác số gốc được tạo thành trên một đơn vị năng lượng càng ít.

Bảng 2.1. Số gốc tự do tạo thành từ các monome khác nhau khi hấp thụ 100W năng lượng.

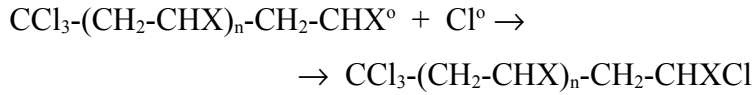
Monome	Số gốc được tạo thành
Styren	1,6
Acrynitrit	2,7
Metylacrylat	23,5
Metylmetylacrylat	27,5
Vinylaxetat	33,0

Trong những trường hợp các phân tử dung môi dễ phân rã sinh ra gốc tự do khi bị bức xạ thì quá trình trùng hợp trong những dung môi đó tốc độ của phản ứng trùng hợp được tăng lên rất nhiều so với trường hợp không có dung môi.

Ví dụ: Dung môi dùng là tetracoloruacacbon: CCl_4



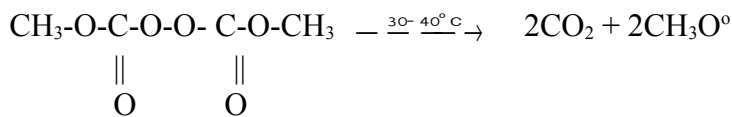
Nhưng có một nhược điểm là khi tăng lượng dung môi thì do số gốc tự do tăng rất nhanh nên tốc độ phản ứng ngắt mạch cũng tăng làm giảm khối lượng phân tử của polyme.



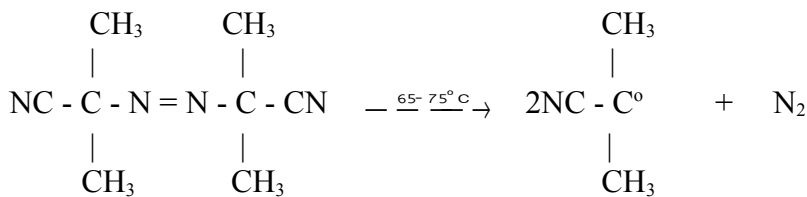
Một ưu điểm của phương pháp này là người ta có thể điều chế các polyme từ những monome ít có khả năng trùng hợp như allialcol : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, các monome hữu cơ nguyên tố và các hợp chất nitril, izôxianat... Các sản phẩm thu được từ phương pháp này không có chất khơi mào nên được ứng dụng trong y học và kỹ thuật điện tử.

d. Khơi mào hoá chất

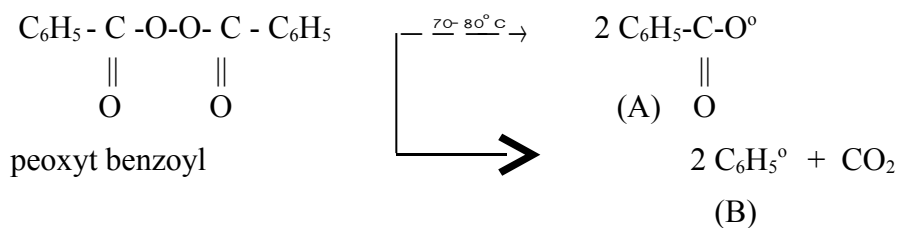
Đây là phương pháp được ứng dụng rộng rãi nhất trong nghiên cứu và sản xuất. Người ta sử dụng các hợp chất có chứa các liên kết kém bền như peoxyt ($-\text{O}-\text{O}-$), các hợp chất azô ($-\text{N}=\text{N}-$)... dễ bị phân huỷ tạo thành các gốc tự do ở nhiệt độ không cao lắm và được gọi là chất khơi mào. Ví dụ:



Dimetyl peoxidicacbonat



Dinitril của axit azoizobutiric



Chất khơi mào này được dùng nhiều trong nghiên cứu vì có thể đánh giá được hoạt tính của monome tham gia phản ứng. Nếu monome có hoạt tính rất mạnh thì nó sẽ tham gia phản ứng ngay với gốc (A) vừa được sinh ra, nếu có hoạt tính trung bình thì nó sẽ phản ứng với cả hai gốc (A) và (B) nhưng nếu monome có hoạt tính yếu thì nó chỉ phản ứng với gốc (B). Như vậy bằng cách định lượng CO_2 sinh ra trong quá trình phản ứng mà ta có thể đánh giá được hoạt tính của monome.

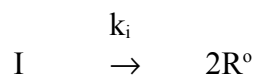
Thực nghiệm cho thấy rằng không phải tất cả các gốc sinh ra do chất khơi mào đều tham gia phản ứng trùng hợp. Trong môi trường lỏng các gốc tự do sinh ra được các phân tử dung môi bao bọc xung quanh, tạo thành "lồng dung môi", và điều này cản trở sự di chuyển của chúng đến để tham gia phản ứng với monome. Chính trong khoảng thời gian đó (10^{-10} giây) những gốc tự do ở rất gần nhau và có thể tái kết hợp lại với nhau, làm giảm lượng gốc

tự do trong hệ. Sau khoảng thời gian trên do sự chuyển động khuếch tán hỗn loạn các gốc ở xa nhau hơn, khi đó chúng khó có khả năng tái kết hợp mà khả năng cộng hợp với monome tạo thành những trung tâm phản ứng tăng lên. Hiện tượng trên được gọi là "hiệu ứng lồng" và vì vậy người ta đưa ra khái niệm: hiệu suất khơi mào f .

$$f = \frac{\Sigma R^\circ \text{ tham gia phản ứng phát triển mạch}}{\Sigma R^\circ \text{ sinh ra do phản ứng khơi mào}}$$

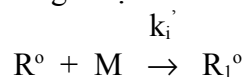
Tóm lại, giai đoạn khơi mào gồm 2 phản ứng:

1. Phản ứng tạo thành các gốc tự do đầu tiên do sự phân cắt đồng li của chất khơi mào I.



Năng lượng hoạt hoá (E_1) của phản ứng này khoảng 30kcal/mol

2. Phản ứng của gốc tự do với monome.

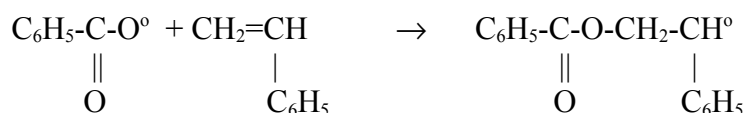
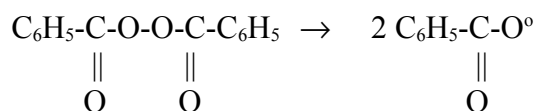


Năng lượng hoạt hoá (E_2) của phản ứng này khoảng 7kcal/mol

Như vậy phản ứng 1 sẽ quyết định tốc độ của giai đoạn khơi mào (có năng lượng hoạt hoá (E_a) lớn hơn). Nếu gọi v_i là tốc độ khơi mào ta có thể viết:

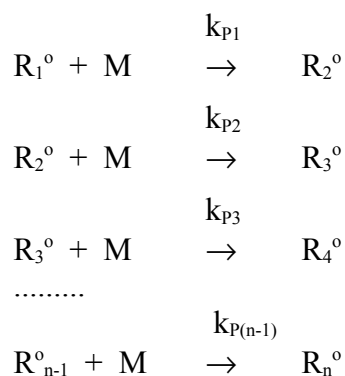
$$v_i = k_i \cdot f \cdot [I] \quad (2.1)$$

Ví dụ: Quá trình trùng hợp styren khi dùng chất khơi mào là peoxyt benzoyl có 2 phản ứng sau:



2.2.2. Giai đoạn phát triển mạch

ở giai đoạn này xảy ra một loạt những bước cộng hợp liên tục các monome vào gốc đang phát triển. Mỗi bước cộng hợp như vậy tạo thành một gốc mới có kích thước lớn hơn gốc cũ một nhóm monome.



Gọi v_p là tốc độ phản ứng phát triển mạch. Nếu độ trùng hợp không ảnh hưởng đến tốc độ phát triển trùng hợp, nghĩa là:

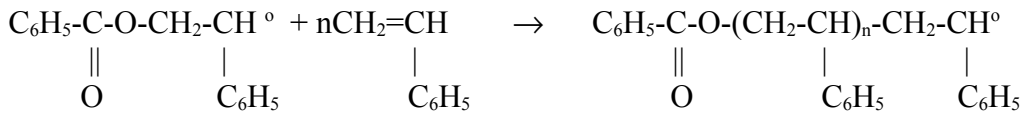
$$k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{p(n-1)} = k_p$$

Khi đó biểu thức tốc độ phát triển mạch có thể viết:

$$v_p = k_p \cdot [R^\circ] \cdot [M] \quad (2.2)$$

[R°]: tổng nồng độ các gốc đang phát triển.

Năng lượng hoạt hoá của phản ứng phát triển mạch (E_p) có giá trị trong khoảng 7 - 10kcal/mol



Kết quả là giai đoạn phát triển mạch sẽ tạo thành các gốc có kích thước rất lớn, hay được gọi là các đại gốc. Tốc độ của phản ứng phát triển mạch rất lớn, quá trình sẽ dừng lại bằng những phản ứng ngắt mạch làm mất đi các đại gốc đang phát triển.

2.2.3. Giai đoạn ngắt mạch

Sự ngắt mạch là quá trình bão hoà các điện tử tự do của gốc đang phát triển (đại gốc) làm mất đi các gốc tự do trong hệ. Tùy thuộc vào bản chất và điều kiện của phản ứng mà cơ chế của sự ngắt mạch có thể là kết quả của một hay nhiều quá trình sau:

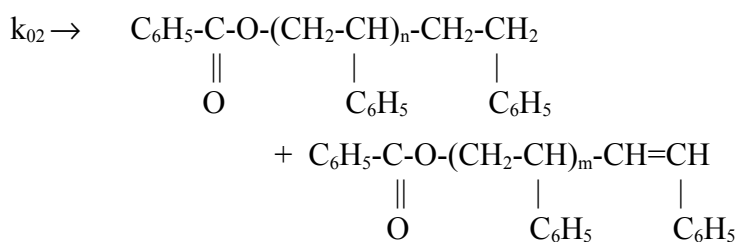
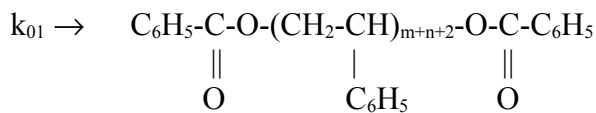
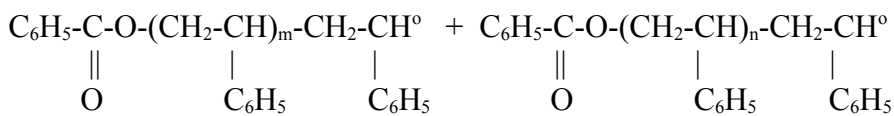
- Các đại gốc tương tác với nhau theo hai hướng:
 - tái kết hợp
 - tái phân bố
- Gốc tự do từ chất khơi mào kết hợp với đại gốc.
- Các chất ức chế kết hợp với đại gốc.

Nếu cùng một lúc sự ngắt mạch xảy ra theo nhiều cơ chế thì cơ chế nào xảy ra với tốc độ lớn hơn sẽ quyết định sự ngắt mạch của quá trình. Thông thường giai đoạn ngắt mạch xảy ra chủ yếu theo cơ chế (a). Gọi v_0 là tốc độ phản ứng ngắt mạch, ta có:

$$v_0 = k_0 \cdot [R^\circ]^2 \quad (2.3)$$

[R°]: Tổng nồng độ các gốc đang phát triển.

$$k_0 = k_{01} + k_{02}$$



Năng lượng hoạt hoá của phản ứng ngắt mạch (E_0) khoảng 4 kcal/mol

• Nguyên lý trạng thái dừng của Bodensten:

Nội dung cơ bản của nguyên lý này như sau : ở giai đoạn đầu của quá trình trùng hợp, nồng độ gốc tự do tăng dần do xảy ra phản ứng khơi mào là chủ yếu, nhưng sau đó phản ứng ngắt mạch xảy ra làm giảm nồng độ gốc tự do. Sẽ có một thời điểm nào đó trong quá trình trùng hợp mà các gốc tự do được sinh ra do phản ứng khơi mào bằng số gốc tự do mất đi bởi phản ứng ngắt mạch, lúc đó người ta nói rằng trạng thái dừng được thiết lập. Nghĩa là ở trạng thái dừng thì nồng độ gốc tự do trong hệ không thay đổi theo thời gian.

$$v_i = v_o \tag{2.4}$$

$$k_i.f.[I] = k_o.[R^\circ]_d^2$$

$[R^\circ]_d$: nồng độ gốc tự do ở trạng thái dừng

$$[R^\circ]_d = \sqrt{\frac{k_i}{k_o} \cdot f.[I]} \tag{2.5}$$

Thay (5) vào (2), ta có :

$$v_p = k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_o} \cdot f.[I]} \cdot [M] \tag{2.6}$$

Độ trùng hợp trung bình (ký hiệu \bar{P}): là tỷ số giữa lượng gốc tự do tham gia phản ứng phát triển mạch và số gốc tự do tạo thành hay mất đi trong một đơn vị thời gian:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_i} \tag{2.7}$$

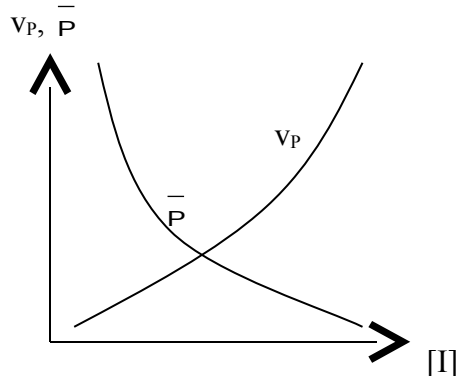
hay
$$\bar{P} = k_p \cdot \frac{[M]}{\sqrt{k_o k_i \cdot f.[I]}} \tag{2.8}$$

2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trùng hợp gốc

Trong quá trình trùng hợp gốc nói riêng và trong mọi quá trình tổng hợp polyme nói chung người ta thường chú ý đến 2 yếu tố là: tốc độ phát triển mạch v_p , cho biết diễn biến của quá trình và độ trùng hợp trung bình \bar{P} , cho biết khối lượng phân tử trung bình của polyme, một trong những yếu tố ảnh hưởng đến tính chất cơ lý - hoá lý của polyme. Vì vậy, ở đây chúng ta sẽ xem xét các yếu tố: nồng độ chất khơi mào, nồng độ monome, nhiệt độ, áp suất ảnh hưởng đến 2 yếu tố trên như thế nào để từ đó rút ra được điều kiện tối ưu cho quá trình trùng hợp trong những điều kiện cụ thể để có được những sản phẩm mong muốn.

2.3.1. ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào

Từ hai biểu thức (2.6) và (2.8) nếu ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của v_p và \bar{P} vào nồng độ chất khơi mào $[I]$ thì thu được các đường biểu diễn có dạng:



Hình 2.1. Sự phụ thuộc của v_p và \bar{P} vào nồng độ chất khơi mào

Từ đồ thị trên, chúng ta có nhận xét:

- Tốc độ phát triển mạch v_p trong quá trình trùng hợp gốc tỷ lệ thuận (đồng biến) với nồng độ chất khơi mào I.

- Độ trùng hợp trung bình \bar{P} tỷ lệ nghịch (nghịch biến) với nồng độ chất khơi mào I.

Để làm tăng tốc độ của phản ứng trùng hợp thì cần phải tăng $[I]$ nhưng khi đó độ trùng hợp trung bình của polyme lại bị giảm. Đây là một khuyết điểm của phương pháp trùng hợp gốc.

Vì vậy trong thực tế người ta phải lựa chọn nồng độ chất khơi mào thích hợp nhất tùy thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng và tính chất của sản phẩm. Thông thường nồng độ chất khơi mào I vào khoảng 0,1 - 1% so với monome.

2.3.2. ảnh hưởng của nhiệt độ

Từ biểu thức của tốc độ phản ứng phát triển mạch :

$$v_p = k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_o}} \cdot f \cdot [I] \cdot [M]$$

$$v_p = k_p \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{1/2} \cdot (f \cdot [I])^{1/2} \cdot [M]$$

Hay có thể viết :

Trong phương trình trên chỉ có 3 đại lượng phụ thuộc vào nhiệt độ là k_p , k_o và k_i , nên ta có thể viết :

$$v_p = k_p \cdot \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{1/2} \cdot B \tag{2.9}$$

Mặt khác, phương trình Arrhenius có dạng :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

hay
$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + C$$

áp dụng vào phương trình (2.9), ta có :

$$\ln v_p = - \frac{E_p}{RT} - \frac{E_i}{2RT} + \frac{E_o}{2RT} + C$$

$$\frac{d \ln v_p}{dT} = \frac{E_p}{RT^2} + \frac{E_i}{2RT^2} - \frac{E_o}{2RT^2} = \frac{7 + 15 - 2}{RT^2} = \frac{20}{RT^2} > 0$$

Từ kết quả trên chúng ta nhận xét :

Tốc độ phát triển mạch v_p đồng biến với nhiệt độ phản ứng.

Xét tương tự như vậy sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ trùng hợp trung bình \bar{P} .

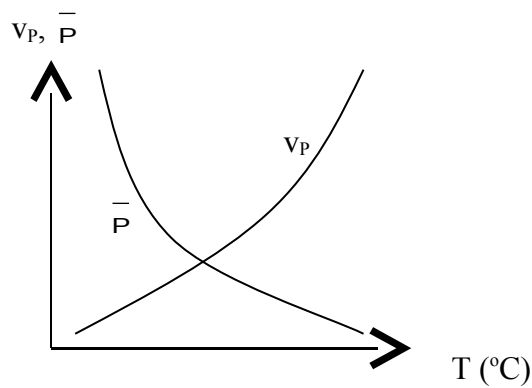
Từ phương trình:

$$\bar{P} = k_p \cdot \frac{[M]}{\sqrt{k_o k_i \cdot f \cdot [I]}}$$

$$\ln \bar{P} = -\frac{E_p}{RT} + \frac{E_i}{2RT} + \frac{E_o}{2RT} + C$$

$$\frac{d \ln \bar{P}}{dT} = \frac{E_p - \frac{E_i}{2} - \frac{E_o}{2}}{RT^2} = \frac{7 - 15 - 2}{RT^2} = -\frac{10}{RT^2} < 0$$

Có nghĩa là độ trùng hợp trung bình \bar{P} nghịch biến với nhiệt độ



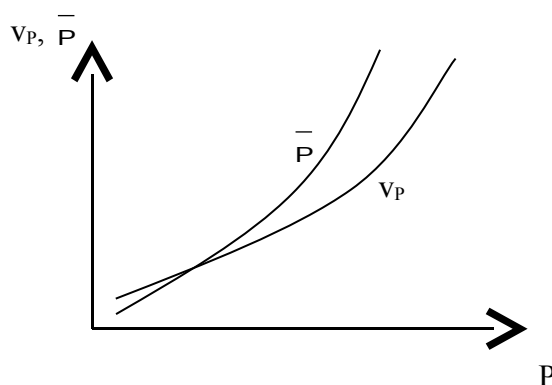
Hình 2.2. Sự phụ thuộc của v_p và \bar{P} vào nhiệt độ

Trong quá trình trùng hợp, nếu tăng nhiệt độ của phản ứng sẽ làm tăng tốc độ của tất cả các phản ứng xảy ra trong hệ. Khi đó tốc độ tạo thành các trung tâm hoạt động tăng, phản ứng phát triển mạch tăng và như vậy làm tăng tốc độ chung của quá trình trùng hợp monome tạo thành sản phẩm polyme. Nhưng việc tăng nhiệt độ của phản ứng đồng thời cũng làm tăng tốc độ phản ứng ngắt mạch, làm giảm khối lượng phân tử trung bình của polyme thu được.

Tuy nhiên, so sánh năng lượng hoạt hoá của các phản ứng thì chúng ta nhận thấy rằng: năng lượng hoạt hoá của phản ứng khơi mào lớn hơn nhiều so với năng lượng hoạt hoá của phản ứng phát triển mạch và ngắt mạch. Vì vậy khi tăng nhiệt độ của phản ứng thì tốc độ tăng của phản ứng khơi mào lớn hơn nhiều so với phản ứng phát triển mạch và ngắt mạch, bởi vì theo Arrhenius, nếu năng lượng hoạt hoá của phản ứng càng cao thì mức độ ảnh hưởng của nhiệt độ đến việc tăng tốc độ của phản ứng đó càng lớn.

2.3.3. ảnh hưởng của áp suất

Ta biết rằng quá trình trùng hợp làm giảm áp suất của hệ vì khi trùng hợp thì khoảng cách giữa các phân tử monome được thay thế bằng những liên kết hoá học trong polyme. Vì vậy theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier, nếu tăng áp suất của hệ phản ứng sẽ làm cho cân bằng dịch chuyển về phía tạo thành polyme, nghĩa là có lợi cho phản ứng trùng hợp: cả v_p và \bar{P} đều tăng.

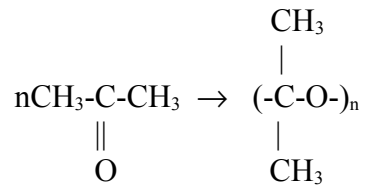


Hình 2.3. Sự phụ thuộc của v_p và \bar{P} vào áp suất của hệ

Tuy nhiên, ở đây chúng ta cần chú ý:

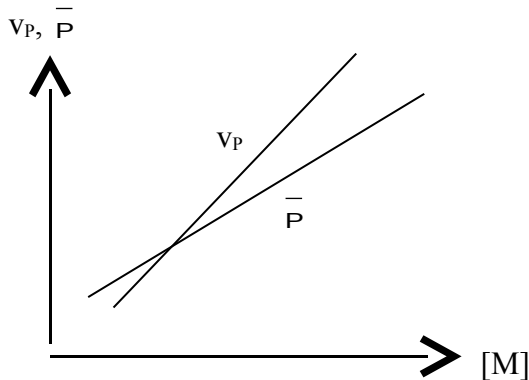
+ Tốc độ phản ứng phát triển mạch và độ trùng hợp thực tế chỉ tăng đến một mức độ nào đó thì dừng lại hầu như không thay đổi khi tiếp tục tăng áp suất của hệ, bởi vì ở áp suất càng cao các phản ứng chuyển mạch càng gia tăng làm giảm độ trùng hợp trung bình \bar{P} . Như vậy đối với mỗi trường hợp cụ thể có một áp suất cao tối ưu.

+ Tiến hành phản ứng trùng hợp ở áp suất cao có thể trùng hợp được những monome mà ở áp suất thường phản ứng trùng hợp không xảy ra. Ví dụ: axêton chỉ xảy ra trùng hợp ở áp suất cao.



2.3.4. ảnh hưởng của nồng độ monome

Từ hai biểu thức (6) và (8), đường biểu diễn sự phụ thuộc của v_p và \bar{P} vào nồng độ monome có dạng như sau:



Hình 2.4. Sự phụ thuộc của v_p và \bar{P} vào nồng độ monome

Chúng ta có nhận xét là cả v_p và \bar{P} đều đồng biến với nồng độ monome $[M]$. Nghĩa là trong quá trình trùng hợp nếu nồng độ monome tham gia phản ứng càng lớn thì tốc độ của quá trình càng lớn và polyme thu được có phân tử lượng càng cao.

2.4. Quá trình trùng hợp ở độ chuyển hoá cao

Độ chuyển hoá (q) của quá trình trùng hợp được xác định theo biểu thức:

$$q = \frac{[M_0] - [M_t]}{[M_0]} \cdot 100\%$$

Trong đó: $[M_0]$ là nồng độ ban đầu của monome

$[M_t]$ là nồng độ của monome tại thời điểm t

Như vậy, độ chuyển hoá (q) cho biết % monome đã tham gia phản ứng sau khoảng thời gian t .

Trong thực tế khi trùng hợp một số monome trong trường hợp không có dung môi thì ở giai đoạn cuối của quá trình (khi phản ứng trùng hợp có độ chuyển hoá khá cao) thì có hiện

tượng tốc độ phản ứng tăng một cách đột ngột, không theo những qui luật động học thông thường của phản ứng trùng hợp. Điều này có thể dẫn đến hiện tượng nở bình phản ứng và làm keo kết sản phẩm. Hiện tượng này là không mong muốn trong quá trình trùng hợp.

Nguyên nhân là do tốc độ phản ứng tăng đột ngột trong một thời gian ngắn nên tỏa ra một nhiệt lượng khá lớn. Hiện tượng tốc độ phản ứng tăng đột ngột ở độ chuyển hoá cao được gọi là "hiệu ứng gel".

Hiện tượng này được giải thích như sau: ở độ chuyển hoá cao thì độ nhớt của hệ tăng lên nhanh do phân tử lượng của các đại gốc polyme lớn lên làm cho các đại gốc di chuyển khó, ít có điều kiện gặp nhau để xảy ra phản ứng ngắt mạch (k_0 giảm). Trong khi đó các monome do kích thước bé, linh độ chuyển động lớn vẫn di chuyển được và tham gia phản ứng phát triển mạch một cách bình thường. Kết quả làm cho tốc độ chung của quá trình tăng nhanh.

Độ chuyển hoá mà ở đó xuất hiện "hiệu ứng gel" dao động trong khoảng tương đối rộng và phụ thuộc vào bản chất của monome, nhiệt độ phản ứng và sự có mặt cũng như hàm lượng của dung môi.

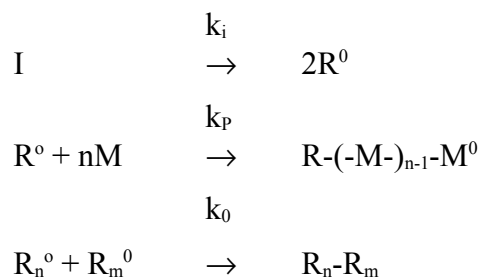
Bảng 2.2. Độ chuyển hoá ở thời điểm tạo gel của một số monome.

Monome	Nhiệt độ phản ứng ($^{\circ}\text{C}$)	q(%)
Metylacrylat	30	10
Metylmetylacrylat	30	15
Styren	50	50

Để khắc phục "hiệu ứng gel" người ta phải giảm độ nhớt của hệ bằng cách pha thêm dung môi vào hoặc thêm các tác nhân chuyển mạch để làm giảm k_p .

2.5. Sự chuyển mạch, làm chậm, ức chế và ảnh hưởng của chúng đến quá trình trùng hợp

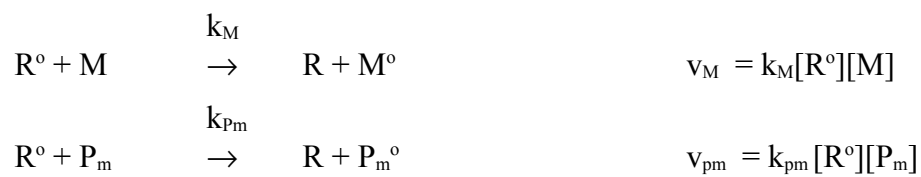
Xét quá trình trùng hợp gốc monome M, khi sử dụng chất khơi mào I và quá trình được tiến hành trong dung môi S. Ba giai đoạn cơ bản của quá trình trùng hợp là : khơi mào, phát triển mạch và ngắt mạch được biểu diễn một cách tổng quát như sau:



Ngoài 3 giai đoạn cơ bản trên thì trong nhiều trường hợp còn xảy ra các phản ứng chuyển mạch. Phản ứng chuyển mạch xảy ra sẽ làm mất đi gốc tự do cũ (R°), tạo thành gốc tự do mới. Tùy thuộc vào hoạt tính của gốc tự do mới tạo thành này mà phản ứng phát triển mạch có thể xảy ra tạo thành mạch phân tử mới, hoặc làm giảm tốc độ của quá trình. Nghĩa là khi có phản ứng chuyển mạch xảy ra thì sẽ ảnh hưởng đến độ trùng hợp trung bình của polyme và tốc độ chung của quá trình trùng hợp.

Một cách tổng quát, trong hệ phản ứng gồm có monome (M), polyme (P_m), dung môi (S), chất khơi mào (I) và về nguyên tắc phản ứng chuyển mạch có thể xảy ra trên tất các tác nhân đó. Vì nồng độ chất khơi mào rất nhỏ, nên phản ứng chuyển mạch qua chất khơi mào

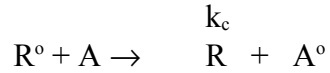
(nếu có) thì tốc độ sẽ rất bé, có thể bỏ qua phản ứng này. Do đó chúng ta chỉ xét các phản ứng chuyển mạch qua monome, polyme và dung môi.





v_M, v_{Pm} và v_s là tốc độ của phản ứng chuyển mạch qua monome, polyme và dung môi

Tổng quát nếu gọi A là tác nhân chuyển mạch ta có thể viết:

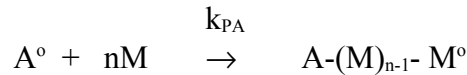


k_c là hằng số tốc độ của phản ứng chuyển mạch.

Tùy theo hoạt tính của gốc tự do A° được tạo thành so với gốc tự do R° mà ta phân loại tác nhân A ra các trường hợp sau:

1. A là chất chuyển mạch

Nếu gốc tự do A° được tạo thành có hoạt tính tương đương với gốc tự do R° ban đầu, khi đó gốc tự do A° có thể tham gia phản ứng phát triển mạch với monome có trong hệ.



k_{PA} là hằng số tốc độ phản ứng phát triển mạch trên gốc tự do A°

Trong trường hợp này, do $k_p \approx k_{PA}$ nên tốc độ chung của quá trình trùng hợp không thay đổi, người ta nói "mạch động học" không thay đổi, trong khi đó khối lượng phân tử trung bình của polyme tạo thành qua phản ứng phát triển mạch trên gốc tự do ban đầu R° bị giảm, do đó "mạch vật chất" bị giảm.

Như vậy khi có phản ứng chuyển mạch xảy ra đã làm giảm khối lượng phân tử trung bình của polyme. Cụ thể như sau :

Khi có phản ứng chuyển mạch thì độ trùng hợp trung bình \bar{P} được tính:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_i + v_M + v_{Pm} + v_s} \quad (2.10)$$

hay
$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{v_i}{v_p} + \frac{v_M}{v_p} + \frac{v_{Pm}}{v_p} + \frac{v_s}{v_p}$$

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{v_i}{v_p} + \frac{k_M R^\circ M}{k_p R^\circ M} + \frac{k_{Pm} R^\circ Pm}{k_p R^\circ M} + \frac{k_s R^\circ S}{k_p R^\circ M}$$

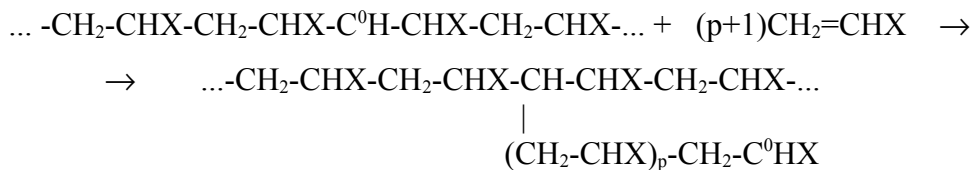
$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{v_i}{v_p} + C_M + C_{Pm} \frac{Pm}{M} + C_s \frac{S}{M} \quad (2.11)$$

với : $C_M = \frac{k_M}{k_p}$; $C_{Pm} = \frac{k_{Pm}}{k_p}$; $C_s = \frac{k_s}{k_p}$ là các hệ số chuyển mạch qua monome,

polyme và dung môi.

Từ biểu thức (2.11), ta thấy độ trùng hợp trung bình \bar{P} sẽ có giá trị lớn nhất khi các hằng số chuyển mạch $C_M = C_{Pm} = C_s = 0$, nghĩa là khi không có các phản ứng chuyển mạch xảy ra. Hay nói cách khác, sự chuyển mạch làm giảm khối lượng phân tử trung bình của polyme.

Đặc biệt, nếu phản ứng chuyển mạch qua polyme thì phân tử polyme sẽ trở thành gốc polyme và phản ứng phát triển có thể xảy ra ở đó và kết quả là thì thu được polyme có cấu trúc mạch nhánh.



2. A là chất làm chậm

Nếu gốc A^o tạo thành có hoạt tính kém hơn so với gốc R^o ban đầu thì $k_{PA} < k_p$, do đó sẽ làm giảm tốc độ của quá trình trùng hợp đồng thời làm giảm khối lượng phân tử trung bình của polyme.

Những chất làm chậm thường dùng là các hydrocacbon clo hoá: CCl₄, C₂H₂Cl₄,..., các mercaptan (dodexyl mercaptan, amymercaptan, tertbutylmercaptan), axit triglycolic...

Người ta ứng dụng rộng rãi chất làm chậm trong công nghiệp tổng hợp polyme, đặc biệt trong sản xuất cao su tổng hợp để điều chỉnh khối lượng phân tử của polyme. Hàm lượng chất điều chỉnh sử dụng trong khoảng 2 - 6% so với lượng monome.

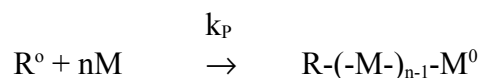
3. A là chất ức chế:

Nếu gốc A^o sinh ra rất kém hoặc không hoạt động. Do đó, khi có mặt chất ức chế thì phản ứng trùng hợp không xảy ra, chỉ khi nào chất ức chế hết tác dụng, phản ứng trùng hợp mới tiếp tục bình thường.

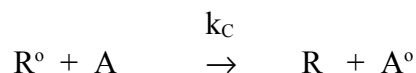
Chất ức chế được đưa vào với một lượng rất nhỏ nhưng có tác dụng làm chậm đáng kể hoặc làm dừng hẳn quá trình trùng hợp.

Cơ chế tác dụng của chất ức chế có thể giải thích theo 2 cách như sau:

+ Ngoài tốc độ phản ứng phát triển mạch trên gốc R^o



còn có tốc độ phản ứng chuyển mạch qua chất ức chế A:



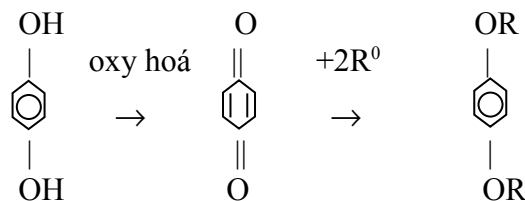
Trong trường hợp này $k_c \gg k_p$ cho nên có thể xem như phản ứng phát triển mạch không xảy ra. Chỉ đến khi hết A thì gốc R^o mới tham gia phản ứng trùng hợp bình thường.

+ Phản ứng giữa gốc R^o với chất ức chế A tạo thành gốc mới bền (rất kém hoạt động) do vậy sẽ làm dừng phản ứng trùng hợp.



Các chất ức chế trong quá trình trùng hợp có thể là những hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ. Thông thường người ta hay sử dụng các phenol đa chức như hydroquinon, pyrocatesin, các amin thơm, các hợp chất nitro thơm như trinitrobenzen, 2,4-dinitroanilin, các muối Cu, Fe, Cr của các axit axetic, salixylic, acrylic ...

Tác dụng ức chế của hydroquinon chỉ thể hiện khi có mặt oxy hoặc hợp chất peoxyt. Cơ chế của quá trình xảy ra như sau: đầu tiên hydroquinon bị oxy hoá tạo thành quinon, sau đó quinon sẽ kết hợp với các gốc tự do hoặc mạch đang phát triển làm dừng phản ứng.



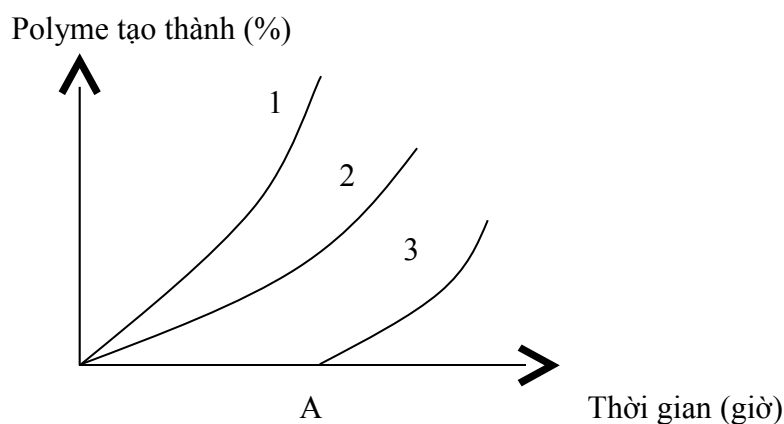
Trong thực tế người ta sử dụng chất ức chế để bảo quản monome khi vận chuyển hay tàng trữ (nghĩa là trong trường hợp này chúng ta không muốn phản ứng trùng hợp xảy ra), để nghiên cứu giai đoạn khơi mào của phản ứng trùng hợp (thêm chất ức chế vào để ngăn cản giai đoạn phát triển mạch và ngắt mạch xảy ra).

Cần lưu ý: sự phân biệt chất làm chậm hoặc chất ức chế trong thực tế chỉ có tính tương đối, bởi vì cùng một chất nhưng có thể đóng vai trò chất làm chậm trong trường hợp này nhưng có thể là chất ức chế trong trường hợp khác. Ví dụ I_2 là chất ức chế trong phản ứng trùng hợp MMA nhưng là chất làm chậm của phản ứng trùng hợp styren.

Xét quá trình trùng hợp styren trong 3 trường hợp :

1. Không có chất chuyển mạch
2. Có N-phtaquinon 0,01% đóng vai trò chất làm chậm
3. Có benzoquinon 0,09% đóng vai trò chất ức chế

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng (%) polyme tạo thành theo thời gian phản ứng t (giờ) có dạng như sau:



Tại A thì chất ức chế hết tác dụng.

Hình 2.5. Tác dụng làm chậm, ức chế của các loại quinon đối với quá trình trùng hợp styren.

2.6. Cấu trúc không gian của mạch polyme trong quá trình trùng hợp gốc

Có 3 yếu tố ảnh hưởng đến tính chất cơ lý - hoá lý của polyme đó là khối lượng phân tử trung bình, độ đa phân tán và cấu trúc của polyme. Hai mẫu polyme cùng bản chất và khối lượng phân tử trung bình như nhau, nhưng nếu có cấu trúc khác nhau thì các tính chất cơ lý -

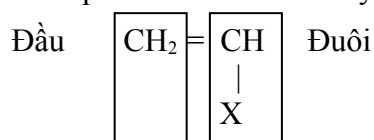
hoá lý sẽ khác nhau. Nghĩa là các sắp xếp, bố trí của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong polyme có ảnh hưởng đến tính chất của polyme.

Trong quá trình trùng hợp gốc, phản ứng phát triển mạch đóng vai trò quyết định. Nó không những ảnh hưởng đến khối lượng phân tử trung bình của polyme, mà còn quyết định cấu trúc của mạch polyme và do đó quyết định các tính chất cơ lý - hoá lý của polyme.

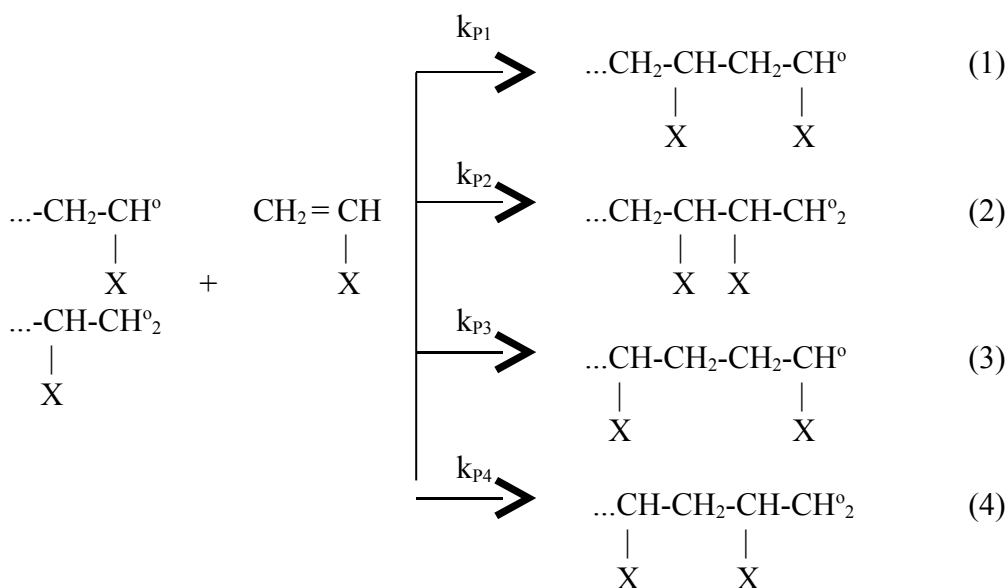
Trong quá trình trùng hợp, phản ứng phát triển mạch có thể tạo thành n cấu hình khác nhau ứng với các hằng số tốc độ tạo thành các cấu hình ấy là: $k_{p1}, k_{p2}, \dots, k_{pn}$. Xác suất của sự tạo thành cấu hình i nào đó sẽ là:

$$\alpha_i = \frac{k_{pi}}{\sum_{i=1}^n k_{pi}}$$

Xét quá trình trùng hợp monome dạng vinyl ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) làm ví dụ. Nếu chia monome dạng vinyl thành 2 phần Đầu - Đuôi và ký hiệu như sau :



Khi đó, phản ứng phát triển mạch có thể xảy ra theo 4 kiểu như sau:



Các kiểu cấu trúc (1), (2), (3) và (4) thu được ở trên tương ứng với các kiểu kết hợp như sau :

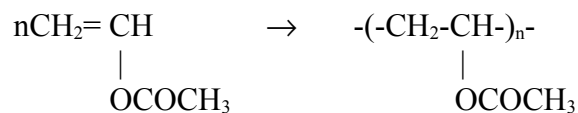
- (1) Kết hợp đầu vào đuôi
- (2) Kết hợp đuôi vào đuôi
- (3) Kết hợp đầu vào đầu
- (4) Kết hợp đuôi vào đầu

Nhưng thực chất thì ta thấy hai kiểu cấu trúc (1) và (4) là như nhau, đồng thời hai kiểu cấu trúc (2) và (3) là như nhau. Nếu xét về mặt năng lượng thì hai kiểu cấu trúc (1) và (4) dễ tạo thành hơn, bởi vì các nhóm thế -X luôn đứng cách nhau một nhóm -CH₂- nên tương tác

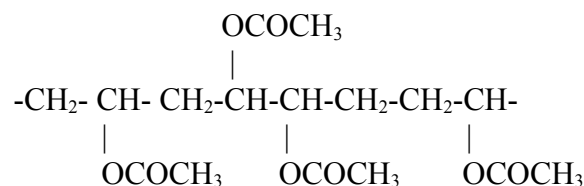
đây là bé, trong khi đó hai kiểu cấu trúc (2) và (3) thì trong mạch polyme hai nhóm thế -X đứng cạnh nhau vì thế tương tác đẩy lớn, năng lượng cần thiết để thắng lực đẩy này lớn và do đó sẽ khó tạo thành hơn.

Có thể xác định cấu trúc của mạch polyme bằng các phương pháp phân tích cấu trúc hiện đại như phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân hay bằng phương pháp hoá học (tuy nhiên độ chính xác không cao).

Ví dụ 1: Xác định cấu trúc của polyvinylaxetat

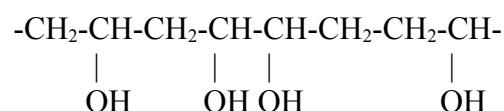


Giả sử mạch polyvinylaxetat có cấu trúc như sau:

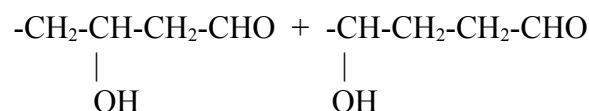


Để xác định xem có bao nhiêu nhóm kết hợp kiểu (1) hay (2) chúng ta tiến hành các bước như sau:

- Thủy phân trong môi trường kiềm, thu được :

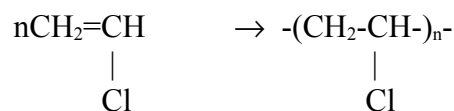


- Dùng HIO₄ oxy hoá và cắt mạch ta được:

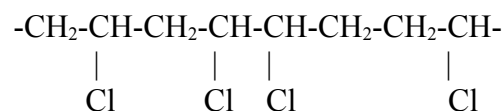


- Sự ngắt mạch làm giảm khối lượng phân tử của polyme, và ta thấy rằng sự cắt mạch chỉ xảy ra khi 2 nhóm -OH đứng liền nhau, nghĩa là ứng với kiểu cấu trúc (2). Vậy bằng cách xác định khối lượng phân tử của polyme trước và sau khi cắt mạch ta biết được tỷ lệ cấu trúc (1) và (2) trong mạch polyme.

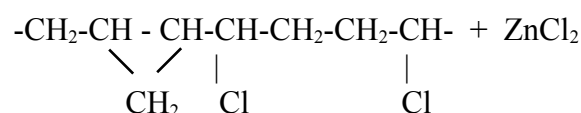
Ví dụ 2: Xác định cấu trúc của polyvinylclorua



Giả sử mạch polyvinylclorua có cấu trúc như sau :



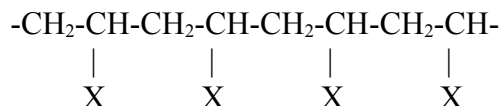
Nếu cho Zn kim loại vào dung dịch của polyvinylclorua thì Zn chỉ kết hợp với hai nhóm -Cl cách nhau 1 nhóm -CH₂- của mạch polyme và đóng vòng 3 cạnh, ta được:



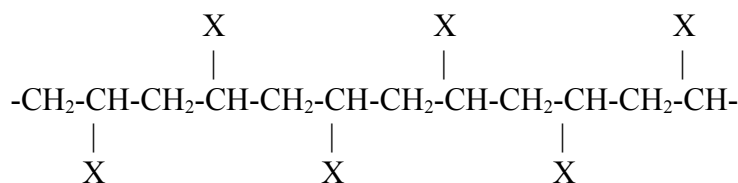
Định lượng $ZnCl_2$ tạo thành ta biết được tỷ lệ cấu trúc (1) và (2) trong mạch polyme.

Giả sử trong quá trình trùng hợp ta thu được sản phẩm polyme có cấu trúc (1) dạng mạch thẳng. Nhưng bản thân cấu trúc (1) lại có thể tồn tại 2 dạng cấu hình khác nhau, đó là:

- Cấu hình isotactic: polyme có cấu hình isotactic khi hình chiếu của mạch polyme lên một mặt phẳng thì các nhóm thế nằm về cùng một phía.

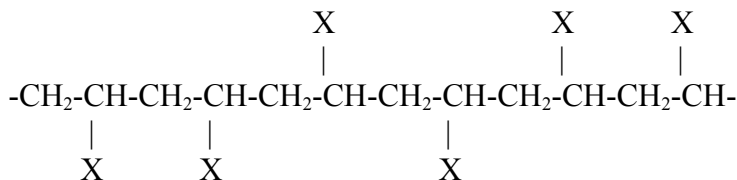


- Cấu hình syndiotactic: polyme có cấu hình syndiotactic khi hình chiếu của mạch polyme lên một mặt phẳng thì các nhóm thế nằm luân phiên về hai phía khác nhau



Nếu polyme thu được có cấu hình isotactic hoặc syndiotactic thì người ta gọi polyme có cấu trúc “điều hoà lập thể”, nghĩa là các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong mạch polyme sắp xếp theo một quy luật nhất định.

Trong thực tế, bằng phản ứng trùng hợp gốc rất khó tổng hợp được polyme có cấu trúc “điều hoà lập thể”, mà thông thường nhận được sản phẩm là hỗn hợp của 2 loại cấu hình isotactic và syndiotactic và được gọi là atactic, các nguyên tử và nhóm nguyên tử sắp xếp một cách ngẫu nhiên không tuân theo một quy luật nào. Ví dụ:



Cấu hình isotactic (i) hay syndiotactic (s) đều được tạo thành với tốc độ nhất định, được đặc trưng bởi hằng số tốc độ k_{Pi} , k_{Ps} .

Gọi α_i là xác suất tạo thành cấu hình isotactic trong sản phẩm, ta có thể viết:

$$\alpha_i = \frac{k_{Pi}}{k_{Pi} + k_{Ps}}$$

$$\frac{1}{\alpha_i} = 1 + \frac{k_{Ps}}{k_{Pi}} = 1 + \frac{A_{Ps} \cdot e^{-\frac{E_{Ps}}{RT}}}{A_{Pi} \cdot e^{-\frac{E_{Pi}}{RT}}}$$

Đối với một monome có thể xem $A_{Ps} = A_{Pi}$, khi đó:

$$\frac{1}{\alpha_i} = 1 + e^{\frac{\delta E}{RT}} \quad (2.12)$$

Với $\delta E = E_{Pi} - E_{Ps}$.

Thông thường $E_{Pi} > E_{Ps}$, tuy nhiên mức độ chênh lệch không lớn lắm. Chúng ta biết rằng, theo động hoá học nếu phản ứng nào có năng lượng hoạt hoá E_a càng lớn thì mức độ ảnh

hường của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng đó càng lớn. Vì vậy nếu nhiệt độ quá trình trùng hợp càng cao thì tỷ lệ cấu hình izotactic càng chiếm ưu thế.

2.7. Các phương pháp tiến hành trùng hợp gốc

Tùy thuộc vào điều kiện tiến hành, bản chất của monome và tính chất sử dụng của polyme mà người ta sử dụng một trong các phương pháp trùng hợp sau:

2.7.1. Trùng hợp khối

Trùng hợp khối là phương pháp tiến hành trùng hợp monome ở pha ngưng tụ, không dùng dung môi. Sản phẩm là một khối polyme rắn có hình dạng của bình phản ứng. Chất khơi mào thường sử dụng là các peoxit hữu cơ. Theo mức độ trùng hợp, độ nhớt của môi trường tăng dần và gây trở ngại cho việc thoát nhiệt, do đó ở các vị trí khác nhau trong hệ có nhiệt độ khác nhau và điều này làm cho polyme thu được không đồng nhất về khối lượng phân tử. Để khắc phục nhược điểm này người ta thường tiến hành trùng hợp khối với tốc độ nhỏ và trong một thể tích không lớn lắm.

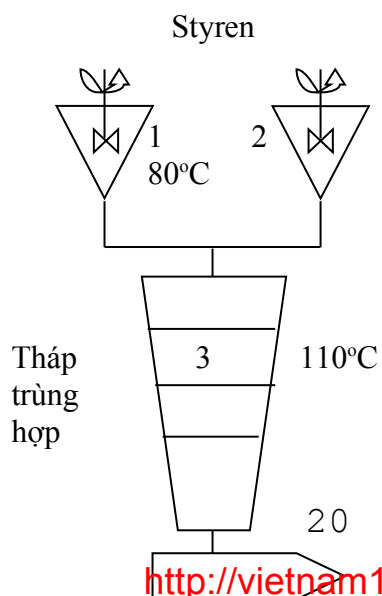
Một nhược điểm của phương pháp này là rất khó giữ cho nhiệt độ đồng đều trong cả hệ thống vì vậy sản phẩm là polyme là đa phân tán, ngoài ra việc chế biến sản phẩm gặp nhiều khó khăn. Vì vậy người ta thường trùng hợp khối trong những bình phản ứng có máy khuấy và tiến hành phản ứng qua 2 giai đoạn ở hai bình phản ứng khác nhau để khi di chuyển thì sự trao đổi nhiệt xảy ra dễ dàng hơn và thường điều chế những sản phẩm đem dùng được ngay mà không cần phải chế biến, gia công.

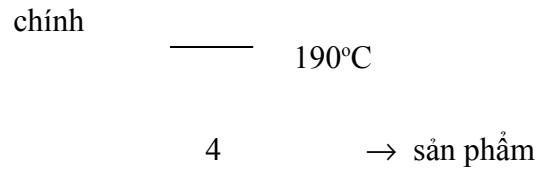
Ví dụ quá trình tổng hợp styren bằng phương pháp trùng hợp khối có sơ đồ ở hình 2.7.

Cho styren và các phụ gia cần thiết vào hai bình phản ứng 1 và 2. Gia nhiệt đến 80°C và khuấy đều hỗn hợp phản ứng, thực hiện phản ứng trùng hợp đạt độ chuyển hoá (q) khoảng 30%. Sau đó tháo vào tháp trùng hợp chính (3), nâng nhiệt độ lên 110°C ở đầu tháp và 190°C ở cuối tháp. Cuối cùng cho qua máy đùn (4) để thu sản phẩm.

Bằng phương pháp trùng hợp khối người ta có thể sản xuất các loại thủy tinh hữu cơ trong suốt từ styren và M.M.A bằng cách cho monome vào khuôn có hình dạng của sản phẩm cần thiết rồi tiến hành trùng hợp.

Phương pháp trùng hợp khối tiến hành đơn giản, tiện lợi, nhưng có nhược điểm lớn là khó có thể duy trì nhiệt độ đồng đều trong toàn bộ khối phản ứng. Vì vậy, tốc độ phát triển mạch ở các vùng có nhiệt độ không đồng đều là khác nhau và do đó sản phẩm thu được là polyme có độ đa phân tán cao.





Hình 2.7. Sơ đồ trùng hợp khối styren

2.7.2. Trùng hợp dung dịch

Bằng phương pháp này, phải sử dụng các monome tan trong dung môi, còn polyme có thể tan hoặc không tan.

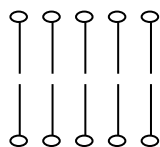
Trường hợp nếu polyme tạo thành tan trong dung môi thì thuận lợi nhất là người ta sử dụng ngay dung dịch polyme thu được, đó chính là quá trình điều chế vecni, keo dán. Nếu muốn tách polyme ra khỏi dung dịch thì có thể sử dụng một trong 2 phương pháp, đó là phương pháp kết tủa bằng các sử dụng dung môi khác không hòa tan polyme cho vào dung dịch polyme thu được hoặc bằng phương pháp chưng cất để loại dung môi.

Phương pháp trùng hợp dung dịch cho phép tránh được nhược điểm của phương pháp trùng hợp khối. Sự có mặt của dung môi làm cho độ nhớt của hệ giảm và sự trao đổi nhiệt trong toàn hệ dễ dàng hơn, nhiệt độ của toàn hệ sẽ đồng đều.

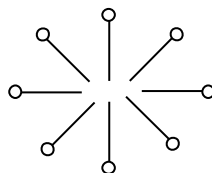
Nhưng phương pháp này lại có nhược điểm là có thể xảy phản ứng chuyển mạch qua dung môi làm giảm khối lượng phân tử trung bình của polyme. Mặt khác vì trùng hợp trong dung dịch nên nồng độ của monome không thể lớn như trùng hợp khối, nên polyme thu được có KLPT trung bình thấp.

2.7.3. Trùng hợp nhũ tương

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp. Trùng hợp nhũ tương xảy ra với tốc độ lớn ở nhiệt độ tương đối thấp, điều này cho phép thu được những polyme có phân tử lượng cao và ít đa phân tán. Trong quá trình trùng hợp nhũ tương thường sử dụng nước làm môi trường phân tán để tạo nhũ tương và hàm lượng monome vào khoảng 30 - 60%, được phân bố đều trong hệ. Hệ nhũ tương thường không bền, nên người ta cho thêm vào hệ chất nhũ hóa để tăng cường sự tạo nhũ và tính bền vững của nhũ tương. Các chất nhũ hóa thường dùng là xà phòng oleat, palmitat, laurat của kim loại kiềm. Phân tử chất nhũ hóa có cấu tạo gồm mạch hydrocacbon dài không phân cực và một nhóm phân cực, trong dung dịch chúng tạo thành những mixen. Có 2 dạng cấu tạo của mixen là mixen dạng tấm và dạng cầu.



Mixen dạng tấm



Mixen dạng cầu

Bây giờ nếu cho monome không tan trong nước vào thì một phần các monome sẽ khuếch tán vào trong các mixen, phần còn lại sẽ lơ lửng trong nước. Chất khơi mào thường dùng là những chất tan trong nước như hydropeoxyt, pesulfat, peborat... Người ta cũng sử dụng rộng rãi hệ khơi mào oxy hoá khử trong trùng hợp nhũ tương, vì những hệ này có tác dụng rất tốt trong môi trường nước.

Trong trùng hợp nhũ tương người ta thường đưa thêm chất điều chỉnh quá trình trùng hợp và các chất đệm (photphat, axetat ...) để giữ cho pH của môi trường ổn định, vì pH của môi trường có ảnh hưởng đến độ ổn định của nhũ tương cũng như đến động học của phản ứng, nhất là trong trường hợp sử dụng hệ khơi mào oxy hoá khử.

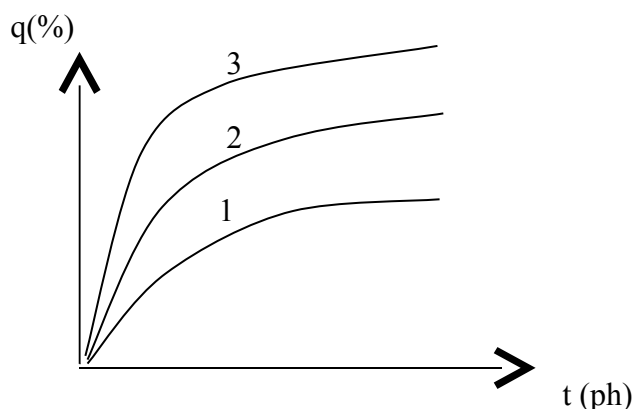
Quá trình trùng hợp sẽ diễn ra trong lòng các mixen, nồng độ của monome luôn luôn được bù đắp từ những giọt monome bên ngoài. Quá trình cứ thế tiếp tục cho đến khi một gốc tự do khác khuếch tán vào mixen và gây phản ứng ngắt mạch. Kích thước của các mixen dần dần tăng lên và đến một lúc nào đó thì bị phá vỡ, khi đó phản ứng trùng hợp vẫn tiếp tục xảy

ra trong các hạt polyme bị trương. Thục nghiệm cho thấy rằng ở độ chuyển hoá khoảng 15 - 20% các mixen bị phá huỷ hết.

Nghiên cứu động học trùng hợp nhũ tương cho thấy rằng vai trò của chất nhũ hoá không chỉ ở chỗ tăng cường và ổn định nhũ tương mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình trùng hợp và ở một mức độ đáng kể, quyết định cơ chế của quá trình trùng hợp. Khi tăng nồng độ chất nhũ hoá, tốc độ trùng hợp tăng lên.

Ví dụ: Xét quá trình trùng hợp nhũ tương của metylmetacrylat được tiến hành trong 3 trường hợp :

1. không có chất nhũ hoá
2. có chất nhũ hoá kali palmiat 0,38 mol/l.
3. có chất nhũ hoá kali palmiat 0,87 mol/l.



Hình 2.8. Sự phụ thuộc giữa độ chuyển hóa vào thời gian phản ứng trong quá trình trùng hợp nhũ tương MMA khi không có và có chất nhũ hóa

2.7.4. Trùng hợp huyền phù

Trùng hợp huyền phù hay còn gọi là trùng hợp giọt. Cơ chế và động học của phản ứng trùng hợp huyền phù gần giống như trùng hợp khối. Các "khối" ở đây là các giọt monome khuếch tán trong nước. Chất khơi mào được sử dụng là các peoxyt hữu cơ hoặc các hợp chất azo và diazo tan trong monome. Kích thước các "khối" có thể điều chỉnh được bằng cách thay đổi tốc độ khuấy, hàm lượng chất ổn định. Bằng phương pháp trùng hợp giọt người ta thu được huyền phù của polyme, ngoài ra các tiểu phân polyme (hạt) trong trường hợp này lớn hơn nhiều so với trùng hợp nhũ tương.

Để tăng độ bền của nhũ tương người ta dùng các chất ổn định là các polyme tan trong nước như gelatin, tinh bột, polyvinylalcol...

Do kích thước của các "khối" nhỏ nên sự trao đổi nhiệt xảy ra dễ dàng, tốc độ phản ứng khá đồng đều trong toàn hệ, vì vậy polyme thu được có độ đa phân tán nhỏ.

2.7.5. Trùng hợp trong pha khí

Phương pháp này thường được áp dụng đối với những monome nhóm anken, ví dụ etylen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Ưu điểm của phương pháp này là dễ dàng điều chỉnh nhiệt độ của hệ và điều chỉnh khối lượng phân tử của polyme, nhưng phương pháp này đòi hỏi phải thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao nên chi phí lớn, độ an toàn kém.