

## Chương 5

# Trùng ngưng cân bằng

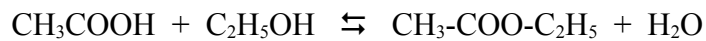
### 5.1. Sự khác nhau giữa phản ứng trùng hợp và trùng ngưng

Trùng ngưng là phản ứng kết hợp của nhiều phân tử monome tạo thành sản phẩm chính là polyme và kèm theo sự tách ra các sản phẩm phụ có phân tử lượng thấp như  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,... Đây là phương pháp quan trọng thứ hai mà người ta sử dụng để tổng hợp các hợp chất cao phân tử.

Điều kiện để monome tham gia phản ứng trùng ngưng

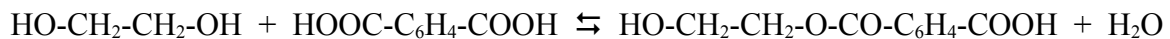
Xét 2 phản ứng sau :

1. Phản ứng este hoá từ  $CH_3COOH$  và  $C_2H_5OH$



Phản ứng este hoá nêu trên từ 2 hợp chất chỉ có một nhóm chức, sản phẩm tạo thành (axetatetyl) không thể phát triển kích thước được, nghĩa là không tạo được sản phẩm polyme.

2. Phản ứng giữa  $HO-CH_2-CH_2-OH$  và  $HOOC-C_6H_4-COOH$



Nếu trong hệ phản ứng còn các chất ban đầu thì phản ứng sẽ tiếp tục xảy ra với hợp chất vừa được tạo thành để phát triển kích thước của sản phẩm, nghĩa là cuối cùng có thể thu được hợp chất polyme. Sở dĩ như vậy là vì hợp chất được tạo thành luôn luôn tồn tại hai nhóm chức đầu và cuối mạch nên có thể phản ứng tiếp tục với các chất ban đầu để phát triển kích thước của sản phẩm.

Qua 2 ví dụ trên chúng ta rút ra được điều kiện để monome có thể tham gia phản ứng trùng ngưng đó là : Muốn thực hiện phản ứng trùng ngưng thì các monome tham gia phản ứng phải chứa ít nhất hai nhóm chức (hay còn gọi là monome đa chức), ví dụ:  $HOOC-R-COOH$ ,  $HO-R-OH$ ,  $H_2N-R-COOH$  ...

Khác với phản ứng trùng hợp, mắt xích cơ sở của polyme trùng ngưng có thành phần khác với thành phần của monome ban đầu

Ví dụ: Phản ứng trùng ngưng của axit aminoenantic



- Thành phần của monome :  $H_2N-(CH_2)_6-COOH$

- Thành phần của mắt xích cơ sở :  $[-HN-(CH_2)_6-CO-]$

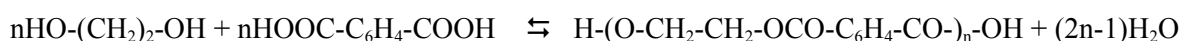
Phản ứng trên chỉ xảy ra với một loại monome được gọi là phản ứng đơn trùng ngưng.

Tổng quát:  $n X-A-Y \rightleftharpoons X-(A-Z)_{n-1}-A-Y + (n-1)a$

Z : phần còn lại khi hai nhóm chức X và Y tương tác với nhau tách ra hợp chất thấp phân tử a.

Nếu phản ứng xảy ra từ nhiều loại monome khác nhau thì gọi là phản ứng đồng trùng ngưng.

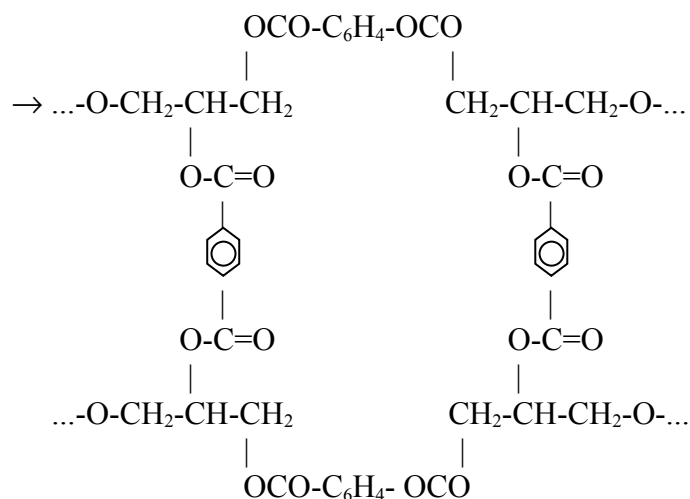
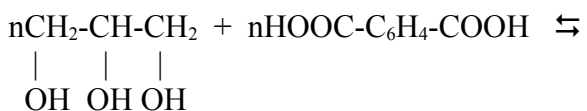
Ví dụ phản ứng đồng trùng ngưng giữa etylenglycol và axit terephthalic:



Tổng quát :  $n X-A-X + n Y-B-Y \rightleftharpoons X-(A-Z-B-Z)_{n-1}-A-Z-B-Y + (2n-1)a$

Phản ứng trên đây xảy ra với những monome chứa hai nhóm chức nên mạch chỉ phát triển theo hai hướng trên một đường thẳng và cuối cùng ta thu được polyme có cấu trúc mạch thẳng. Còn nếu phản ứng trùng ngưng xảy ra giữa các monome có nhiều hơn 2 nhóm chức thì thu được sản phẩm có cấu trúc không gian ba chiều.

Ví dụ: Xét phản ứng trùng ngưng giữa glyxerin và axit terephthalic



**\* Số nhóm chức trung bình**

Trong quá trình trùng ngưng nói chung có nhiều loại monome tham gia phản ứng và số nhóm chức có mặt trong mỗi phân tử monome có thể khác nhau. Vì vậy người ta đưa ra khái niệm số nhóm chức trung bình, ký hiệu là f. Số nhóm chức trung bình là số nhóm chức mà mỗi monome trong hệ phản ứng có.

Nếu gọi  $n_i$  là số mol monome có  $f_i$  nhóm chức thì số nhóm chức trung bình được tính theo biểu thức:

$$f = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i}$$

Ví dụ: Một hệ phản ứng đồng trùng ngưng có 2mol glyxêrin, 3mol axit terephthalic (HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH) thì số nhóm chức trung bình f là:

$$f = \frac{2.3 + 3.2}{2 + 3} = 2,4$$

**5.2. Chiều hướng phản ứng của các hợp chất đa chức**

Trong quá trình thực hiện phản ứng trùng ngưng của các monome đa chức (có từ 2 nhóm chức trở lên) thì về nguyên tắc trong hệ có thể xảy ra đồng thời hai loại phản ứng, đó là phản ứng trùng ngưng và phản ứng tạo hợp chất vòng.

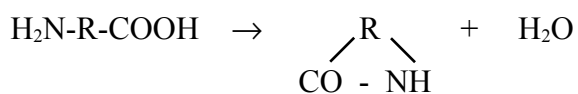
Ví dụ khi tiến hành trùng ngưng H<sub>2</sub>N-R-COOH, thì xảy ra hai loại phản ứng:

**1. Phản ứng trùng ngưng :** tạo thành sản phẩm polyme

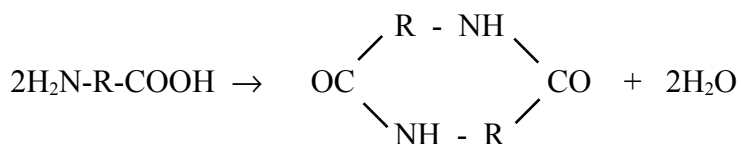


**2. Phản ứng tạo hợp chất vòng:** sản phẩm là hợp chất có cấu tạo vòng

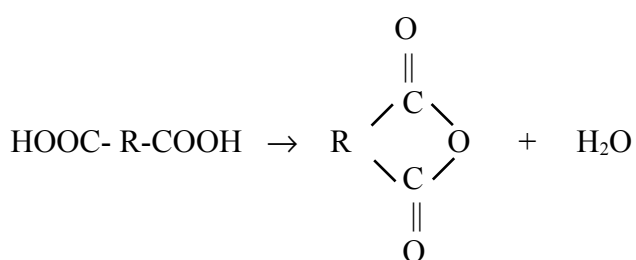
- Phản ứng tạo hợp chất vòng có thể là nội phân tử



- Phản ứng tạo hợp chất vòng có thể là liên phân tử



- Phản ứng tạo hợp chất vòng cũng có thể xảy ra đối với những monome có hai nhóm chức giống nhau.



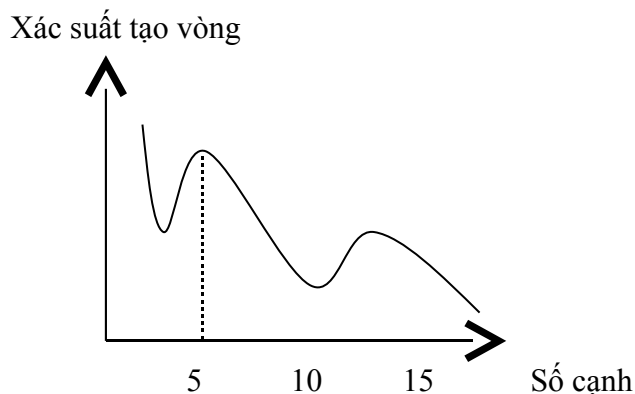
Như vậy trong quá trình trùng ngưng có hai phản ứng cạnh tranh là: phản ứng trùng ngưng và phản ứng tạo hợp chất vòng. Trong đó phản ứng tạo hợp chất vòng là không mong muốn, do đó cần tìm cách hạn chế nó trong quá trình trùng ngưng.

Có 2 yếu tố ảnh hưởng đến chiều hướng phản ứng của monome đa chức đó là:

**1. Cấu tạo của monome**

Xét monome có dạng X - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - Y (X, Y là 2 nhóm chức). Nếu m càng lớn nghĩa là hai nhóm chức X và Y càng xa nhau, khi đó khả năng phản ứng tạo vòng sẽ giảm, nhưng phản ứng trùng ngưng không thay đổi, bởi vì tốc độ trùng ngưng thực tế không phụ thuộc vào khoảng cách giữa hai nhóm chức. Nghĩa là khi thực hiện phản ứng trùng ngưng từ những monome có 2 nhóm chức càng xa nhau thì phản ứng trùng ngưng tạo thành polyme là chủ yếu.

Theo thuyết sức căng vòng của Bayer thì phản ứng tạo hợp chất vòng sẽ thuận lợi nếu hợp chất vòng tạo thành có 5 hoặc 6 cạnh. Điều này được giải thích là do ứng suất nội (sức căng vòng) của các vòng 5 hoặc 6 cạnh rất bé, do đó xác suất tạo vòng 5 và 6 cạnh là rất lớn

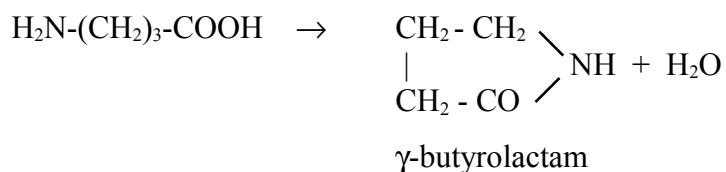


**Hình 5.1.** Xác suất tạo hợp chất vòng có số cạnh khác nhau

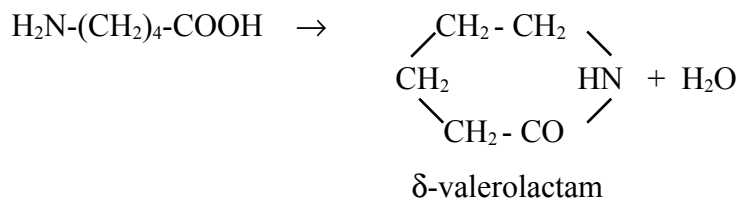
Khi xây dựng các mô hình mặt phẳng của hợp chất vòng, Bayer chỉ ra rằng độ biến dạng góc hoá trị bình thường của nguyên tử cacbon ( $109^{\circ}28'$ ) giảm từ vòng 3 đến vòng 5 và sau đó lại tăng lên khi số cạnh trong vòng tăng lên. Sự biến dạng góc hoá trị của nguyên tử cacbon gắn liền với việc tiêu thụ năng lượng, điều này làm cho entanpi của hợp chất vòng tăng nhiều so với hợp chất mạch thẳng có số nhóm tương ứng. Do đó có thể dùng mức độ biến dạng góc hoá trị làm thước đo độ căng của các vòng. Các vòng bền nhất là 5, 6 cạnh, sau đó là vòng 7, 8 cạnh và cuối cùng những vòng kém bền nhất là 3, 4 cạnh

Vì vậy khi tiến hành phản ứng trùng ngưng những monome mà bản thân nó có khả năng tạo hợp chất vòng 5, 6 thì sản phẩm polyme rất khó tạo thành mà xác suất tạo hợp chất vòng là chủ yếu.

Ví dụ: Khi trùng ngưng  $\gamma$ -aminobutyric thì sản phẩm chủ yếu là hợp chất vòng 5 cạnh.



Khi trùng ngưng  $\delta$ -aminovaleric thì sản phẩm chủ yếu là hợp chất vòng 6 cạnh.



## 2. Nhiệt độ phản ứng

Theo Arrhenius mối liên hệ giữa hằng số tốc độ phản ứng và nhiệt độ được biểu diễn thông qua biểu thức :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (E_a \text{ là năng lượng hoạt hoá})$$

Qua biểu thức này chúng ta rút ra nhận xét có tính chất định lượng quan trọng là: phản ứng nào có năng lượng hoạt hoá  $E_a$  càng lớn thì mức độ ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ của phản ứng đó càng lớn, nghĩa là khi tăng nhiệt độ thì tốc độ của phản ứng có năng lượng hoạt hoá lớn có mức độ tăng nhiều hơn.

Gọi :  $E_p$  là năng lượng hoạt hoá của phản ứng trùng ngưng

$E_v$  là năng lượng hoạt hoá của phản ứng tạo vòng

Chúng ta có thể phân tích  $E_v$  thành hai phần:

- Phần thứ nhất là năng lượng cần thiết để các nhóm chức tương tác với nhau, phần này có năng lượng tương đương với năng lượng hoạt hoá của phản ứng trùng ngưng ( $E_p$ )
- Phần thứ hai là năng lượng cần thiết mà phân tử phải có để đóng vòng :  $E_s$

Tóm lại ta có :  $E_v = E_p + E_s$

Như vậy năng lượng hoạt hoá của phản ứng tạo hợp chất vòng luôn luôn lớn hơn năng lượng hoạt hoá của phản ứng trùng ngưng:  $E_v > E_p$ .

Do đó trong quá trình trùng ngưng không nên thực hiện phản ứng ở nhiệt độ quá cao, vì khi đó phản ứng tạo hợp chất vòng sẽ chiếm ưu thế. Thông thường quá trình trùng ngưng được tiến hành ở nhiệt độ từ 100°C đến 200°C.

### 5.3. Động học của phản ứng trùng ngưng

Nghiên cứu động học của phản ứng trùng ngưng cho phép chúng ta tìm được điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp polyme, mặt khác còn để xác minh cơ chế của phản ứng, cho phép phân biệt phản ứng trùng ngưng với phản ứng trùng hợp.

Flory đã dựa trên 3 giả thiết sau để nghiên cứu động học của phản ứng trùng ngưng.

1. Hằng số cân bằng của phản ứng giữa các nhóm chức không phụ thuộc vào độ dài mạch hay nói cách khác, các phân tử polyme có độ trùng hợp khác nhau nhưng các nhóm chức đều có hoạt tính như nhau.
2. Khả năng phản ứng của một nhóm chức của monome đa nhóm chức không phụ thuộc vào nhóm chức kia đã phản ứng hay chưa, hay nói cách khác khả năng phản ứng của các nhóm chức là độc lập nhau.
3. Khả năng phản ứng của các nhóm chức đồng loại là như nhau.

Xét phản ứng trùng ngưng tạo polyeste làm ví dụ, ta có phương trình phản ứng:



Giả sử nồng độ ban đầu của các monome là bằng nhau và bằng  $C_0$ . Ta xét 2 trường hợp cụ thể như sau:

#### 1. Nếu phản ứng được xúc tác bởi những axit mạnh

Phương trình động học của phản ứng được viết:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_p[\text{COOH}][\text{OH}] \quad (5.1)$$

Hay  $-\frac{dC}{dt} = k_p C^2$  (C là nồng độ của monome tại thời điểm t)

Chuyển vế và lấy tích phân, ta có:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k_p \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_p \cdot t \rightarrow \frac{C_0}{C} = k_p \cdot t \cdot C_0 + 1$$

(5.2)

Mặt khác : Độ trùng ngưng trung bình  $\bar{P} = \frac{C_0}{C}$  (5.3)

Độ chuyển hoá  $q = \frac{C_0 - C}{C_0}$  hay  $\frac{1}{1 - q} = \frac{C_0}{C}$  (5.4)

Từ (5.2), (5.3) và (5.4), ta có :

$$\frac{1}{1 - q} = k_p \cdot t \cdot C_0 + 1 \quad (5.5)$$

$$\bar{P} = k_p \cdot t \cdot C_0 + 1 \quad (5.6)$$

Từ hai biểu thức (5.5) và (5.6) ta thấy rằng đối với phản ứng trùng ngưng cân bằng thì thời gian phản ứng quyết định khối lượng phân tử và độ chuyển hoá, nghĩa là cần có thời gian để phản ứng đạt được độ chuyển hoá cao và khối lượng phân tử của polyme thu được lớn. Tuy nhiên sự phụ thuộc này chỉ tồn tại cho đến khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng, khi cân bằng được thiết lập thì thời gian không ảnh hưởng đến  $\bar{P}$  và q nữa.

## 2. Nếu phản ứng được xúc tác bởi chính monome axit

Trong trường hợp này phương trình động học có dạng :

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_p[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (5.7)$$

Hay  $-\frac{dC}{dt} = k_p C^3$ , chuyển vế và lấy tích phân, ta có :

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^3} = k_p \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k_p \cdot t \rightarrow \left(\frac{C_0}{C}\right)^2 = 2k_p \cdot t \cdot C_0^2 + 1 \quad (5.8)$$

Từ (5.4) và (5.8), ta có phương trình:

$$\frac{1}{q - q^2} = 2k_p \cdot t \cdot C_0^2 + 1 \quad (5.9)$$

$$\bar{P}^2 = 2k_p \cdot t \cdot C_0 + 1 \quad (5.10)$$

Nếu xúc tác chính là monome axit thì để phản ứng đạt được độ biến hoá (q) cao và polyme thu được có khối lượng phân tử trung bình ( $\bar{P}$ ) lớn phải cần nhiều thời gian hơn so với trường hợp dùng axit mạnh làm xúc tác.

## 5.4. Phương trình Carothers

Trong quá trình trùng ngưng, giữa độ trùng ngưng trung bình ( $\bar{P}$ ), độ chuyển hoá (q) và số nhóm chức trung bình (f) có mối liên quan mật thiết với nhau. Wallace Carothers đã thiết lập mối quan hệ đó như sau:

Giả sử ban đầu trong hệ có  $N_0$  phân tử monome với số nhóm chức trung bình f, ở thời điểm t số phân tử monome còn lại là  $N_t$  như vậy số nhóm chức đã tham gia phản ứng là  $2(N_0 - N_t)$ . Số nhóm chức ban đầu trong hệ là  $N_0 \cdot f$  (vì mỗi phân tử ngưng tụ có hai nhóm chức tham gia phản ứng và một phân tử mất đi).

$$\text{Độ chuyển hóa của monome là } q = \frac{2(N_0 - N_t)}{N_0 \cdot f} \quad (5.11)$$

$$\text{Độ trùng ngưng trung bình : } \bar{P} = \frac{N_0}{N_t} \quad (5.12)$$

$$\text{Từ (5.11) } q = \frac{2(N_0 - N_t)}{N_0 \cdot f} \text{ hay } q = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{N_t}{N_0}\right) \quad (5.13)$$

Thay (5.12) vào (5.13) ta có :

$$\bar{P} = \frac{2}{2 - q \cdot f} \quad (5.14)$$

Đây chính là phương trình Carothers, cho biết mối quan hệ giữa  $\bar{P}$ , q và f.

Những nhận xét quan trọng rút ra từ phương trình Carothers:

1. Để thu được polyme có khối lượng phân tử trung bình  $\bar{P}$  lớn, theo phương trình Carothers cần phải thực hiện phản ứng đạt được độ chuyển hoá (q) lớn và số nhóm chức trung bình (f) phải lớn. Nhưng chúng ta biết rằng phản ứng trùng ngưng là phản ứng thuận nghịch, tồn tại cân bằng, vì thế rất khó thực hiện phản ứng đạt được độ chuyển hoá cao, do vậy đối với phản ứng trùng ngưng chúng ta nên chọn hệ phản ứng sao cho f càng lớn thì cũng có thể thu được polyme có phân tử lượng trung bình lớn mặc dầu phản ứng trùng ngưng đạt được độ chuyển hoá không cao lắm.

2. Nếu monome tham gia phản ứng chỉ chứa một nhóm chức và giả sử phản ứng xảy ra hoàn toàn (f = 1, q = 1) thì khi đó:

$$\bar{P} = \frac{2}{2 - 1 \times 1} = 2$$

Nghĩa là với những monome chỉ có 1 nhóm chức thì không thực hiện phản ứng trùng ngưng được, sản phẩm polyme không tạo thành mặc dù phản ứng xảy ra 100%.

3. Nếu thực hiện quá trình trùng ngưng của một hệ gồm 2 mol monome có 3 nhóm chức và 3 mol monome có 2 nhóm chức, khi đó số nhóm chức trung bình là:

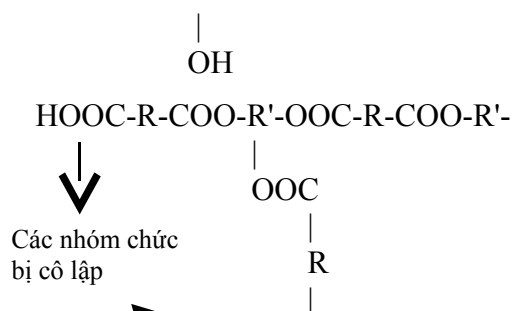
$$f = \frac{2 \cdot 3 + 3 \cdot 2}{2 + 3} = 2,4$$

Giả sử độ trùng ngưng trung bình đạt giá trị cực đại:

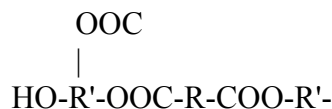
$$\bar{P} = \frac{2}{2 - 2,4 \cdot q} = \infty$$

Khi đó độ chuyển hoá  $q = \frac{2}{2,4} = 0,83$ . Nghĩa là thậm chí ngay cả khi khối lượng phân tử của polyme đạt được vô cùng lớn mà độ chuyển hoá q chỉ đạt 83% chứ không đạt được 100%. Như vậy, trong hệ vẫn còn những nhóm chức tự do chưa tham gia phản ứng được. Điều này có thể là do khi đó có sự xuất hiện của cấu trúc mạng lưới của polyme làm cản trở không gian đối với một số nhóm chức

Khi  $\bar{P} = \infty \rightarrow q_k = \frac{2}{f}$  được gọi là độ chuyển hoá tới hạn hay còn gọi là độ chuyển hoá ở thời điểm tạo gel. Điểm tạo gel được đặc trưng bởi độ nhớt của hệ tăng cao. Polyme tạo thành mạng lưới không gian, bọt không khí không qua được hệ phản ứng.







4. Nếu hệ phản ứng gồm 2 mol monome ba nhóm chức, 3 mol monome hai nhóm chức và 1 mol monome một nhóm chức. Khi đó:

$$f = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2 + 1 \times 1}{2 + 3 + 1} = 2,17$$

$$\text{ở thời điểm tạo gel độ chuyển hoá } q_k = \frac{2}{2,17} = 0,92$$

Như vậy sự có mặt monome một nhóm chức trong hệ làm cho hiện tượng tạo gel khó xảy ra hơn, càng tăng số mol monome một nhóm chức thì hiện tượng tạo gel càng khó xảy ra. Đối với thí nghiệm trên hiện tượng tạo gel sẽ biến mất khi lượng monome một nhóm chức lớn hơn 4 mol.

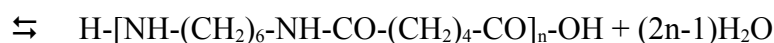
Nhưng lượng monome một nhóm chức càng nhiều thì khối lượng phân tử trung bình của polyme thu được càng giảm vì thế người ta có thể thay đổi lượng monome một nhóm chức để điều chỉnh khối lượng của polyme trùng ngưng.

### 5.5. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ trùng ngưng trung bình

Đặc điểm quan trọng của phản ứng trùng ngưng là phản ứng thuận nghịch, quá trình đạt đến trạng thái cân bằng, giá trị hằng số cân bằng K bé và phản ứng thường xảy ra ở nhiệt độ khá cao. Trong hệ phản ứng luôn luôn tồn tại các phản ứng ngược chiều: quá trình trùng ngưng là quá trình thuận nghịch. Song song với phản ứng trùng ngưng tạo thành sản phẩm polyme còn có những phản ứng phân huỷ sản phẩm. Sự phân huỷ đó có thể do:

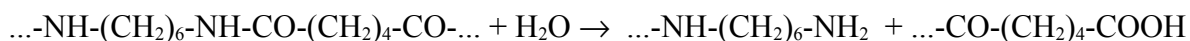
1. Phản ứng giữa mạch polyme với sản phẩm phụ
2. Phản ứng giữa mạch polyme với các nhóm chức của monome
3. Phản ứng giữa mạch polyme với các nhóm chức cuối mạch của polyme

Ví dụ: Xét phản ứng trùng ngưng giữa hexametylendiamin và axit adipic

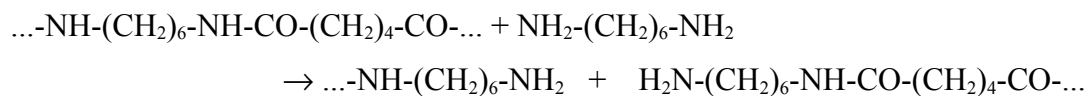


Ngoài phản ứng trùng ngưng tạo thành polyme nêu trên, trong hệ còn có thể xảy ra các phản ứng phân huỷ polyme như sau:

1. Với sản phẩm phụ



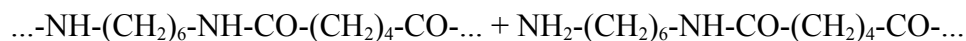
2. Với các nhóm chức của monome

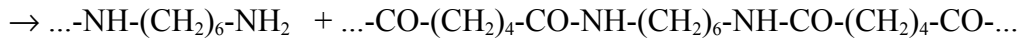


hay  $\dots-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\dots + \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$



3. Với nhóm chức cuối mạch của polyme



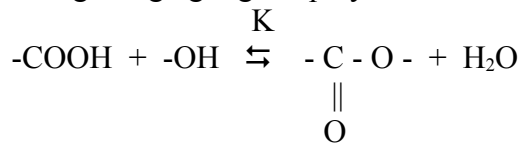


Nếu các phản ứng 1 và 2 xảy ra thì sẽ làm giảm khối lượng phân tử trung bình của polyme, còn nếu phản ứng 3 xảy ra tuy không ảnh hưởng đến khối lượng phân tử trung bình của polyme nhưng sẽ làm thay đổi độ đa phân tán của polyme. Như vậy khi có các phản ứng phân huỷ xảy ra sẽ làm thay đổi khối lượng phân tử trung bình và độ đa phân tán của polyme, đó là hai yếu tố quan trọng quyết định các tính chất cơ lý - hoá lý của polyme.

Vì vậy, trong quá trình trùng ngưng vấn đề được quan tâm nhất là làm thế nào để thu được sản phẩm polyme trùng ngưng có khối lượng phân tử trung bình  $\bar{P}$  lớn.

### 5.5.1. Hằng số cân bằng và nồng độ sản phẩm phụ

Xét phản ứng trùng ngưng tạo polyeste. Phản ứng tổng quát như sau :



Giả sử: - nồng độ ban đầu của hai monome là như nhau và bằng  $C_0$

- nồng độ tại thời điểm  $t$  là  $C_t$ .

Ta có: 
$$K = \frac{[\text{este}].[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}].[\text{OH}]} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_t^2} \quad (5.15)$$

Chia cả tử và mẫu số của biểu thức (5.15) cho  $C_0^2$ , ta được :

$$K = \frac{\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_0}}{\left(\frac{C_t}{C_0}\right)^2} \quad (5.16)$$

Đặt  $n_z = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$  số mol của liên kết tạo thành trên mỗi mắt xích cơ sở của polyme

$n_a = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_0}$  số mol sản phẩm phụ tách ra trên mỗi mắt xích cơ sở của polyme.

$\bar{P} = \frac{C_0}{C_t}$  độ trùng ngưng trung bình của polyme

Khi đó phương trình (5.16) có dạng :

$$K = \frac{n_z \cdot n_a}{\left(\frac{1}{\bar{P}}\right)^2} \quad \text{hay} \quad \bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_z}} \quad (5.17)$$

Trở lại  $n_z = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - \frac{C_t}{C_0}$ .

Nếu phản ứng đạt độ chuyển hoá đủ lớn, nghĩa là khi đó:

$$C_t \ll C_0, \text{ tỷ số } \frac{C_t}{C_0} \approx 0, \text{ do đó } n_z = 1$$

Vậy cuối cùng ta được biểu thức: 
$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_a}} \quad (5.18)$$

Từ biểu thức (5.18) ta có nhận xét : Độ trùng ngưng trung bình  $\bar{P}$  tỷ lệ thuận với căn bậc hai của hằng số cân bằng K và tỷ lệ nghịch với căn bậc hai của nồng độ sản phẩm phụ  $n_a$ .

Như đã nói, trong phản ứng trùng ngưng hằng số cân bằng thường bé (nhất là phản ứng tạo polyeste) nên để thu được polyme có khối lượng phân tử lớn thì cần thiết phải giảm lượng sản phẩm phụ tạo thành, nghĩa là phải tìm mọi biện pháp để loại sản phẩm phụ ra khỏi hệ phản ứng.

### 5.5.2. Quy tắc đương lượng giữa các nhóm chức của monome

Đối với những phản ứng đồng trùng ngưng thì để thu được polyme có khối lượng phân tử trung bình lớn chúng ta không những phải đảm bảo yêu cầu nêu trên, mà còn phải lấy các monome theo đúng tỷ lệ đương lượng giữa các nhóm chức. Điều này được chứng minh như sau:

Giả sử ban đầu trong hệ phản ứng có  $N_{A0}$  phân tử monome A và  $N_{B0}$  phân tử monome B. Monome A và B đều có 2 nhóm chức và  $N_{A0} > N_{B0}$ .

Tại thời điểm t còn lại  $N_{At}$  phân tử monome A và  $N_{Bt}$  phân tử monome B.

Số nhóm chức ban đầu có trong hệ là  $2(N_{A0} + N_{B0})$ .

ở thời điểm t bất kỳ nào đó số nhóm chức còn lại chưa phản ứng là  $2(N_{At} + N_{Bt})$ .

Độ trùng ngưng trung bình  $\bar{P}$  tại thời điểm t là:

$$\bar{P} = \frac{2.(N_{A0} + N_{B0})}{2.(N_{At} + N_{Bt})} = \frac{N_{A0} + N_{B0}}{N_{At} + N_{Bt}} \quad (5.19)$$

Phản ứng trùng ngưng tiếp tục xảy ra và giả sử đến thời điểm  $t = \infty$  thì monome B phản ứng hết khi đó  $N_{B\infty} = 0$  và  $N_{A\infty} = N_{A0} - N_{B0}$ .

Khi đó độ trùng ngưng trung bình: 
$$\bar{P} = \frac{N_{A0} + N_{B0}}{N_{A0} - N_{B0}} \quad (5.20)$$

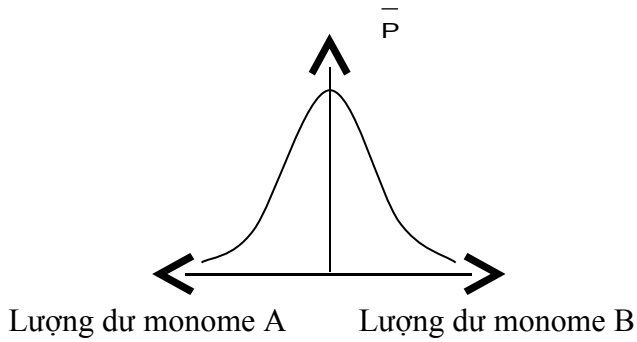
Chia cả tử và mẫu số của (5.20) cho  $N_{A0}$  và đặt  $r = \frac{N_{B0}}{N_{A0}}$ , ta có biểu thức của quy tắc

đương lượng giữa các nhóm chức: 
$$\bar{P} = \frac{1 + r}{1 - r} \quad (5.21)$$

Từ kết quả trên, chúng ta nhận thấy độ trùng ngưng trung bình  $\bar{P}$  sẽ có giá trị lớn nhất khi  $r = \frac{N_{B0}}{N_{A0}} = 1$  hay  $N_{A0} = N_{B0}$ , nghĩa là độ trùng ngưng trung bình có giá trị lớn nhất khi các monome 2 nhóm chức tham gia phản ứng được lấy với tỷ lệ đương lượng về số phân tử. Một cách tổng quát là các monome tham gia phản ứng trùng ngưng phải được lấy với tỷ lệ đương lượng giữa các nhóm chức khác loại thì độ trùng ngưng trung bình sẽ có giá trị cực đại. Nếu lấy dư 1 trong 2 monome tham gia phản ứng thì đều làm giảm khối lượng phân tử trung bình của polyme.

**Bảng 5.1.** Giá trị của độ trùng ngưng trung bình  $\bar{P}$  khi tỷ lệ giữa các monome tham gia phản ứng (r) khác nhau

r	0,5	0,9	0,95	0,99	1
$\bar{P}$	3	19	39	199	$\infty$



**Hình 5.2.** Sự phụ thuộc của độ trùng ngưng trung bình vào lượng dư của một trong hai monome trong quá trình trùng ngưng.

## 5.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trùng ngưng

### 5.6.1. Nhiệt độ

Quá trình trùng ngưng như đã biết có hai loại phản ứng cạnh tranh nhau, đó là phản ứng trùng ngưng tạo sản phẩm polyme, có năng lượng hoạt hoá  $E_p$  (đặc trưng bởi hằng số tốc độ phát triển mạch  $k_p$ ) và phản ứng tạo hợp chất vòng, có năng lượng hoạt hoá  $E_v$  (đặc trưng bởi hằng số tốc độ  $k_v$ ). Tỷ số  $k_p/k_v$  quyết định hiệu suất của phản ứng trùng ngưng.

Mặt khác giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ phản ứng có mối liên hệ thông qua phương trình Arrhenius :

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

Tiến hành quá trình trùng ngưng ở 2 nhiệt độ khác nhau là  $T_1$  và  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ).

$$\text{Đặt} \quad L_1 = \frac{k_p^{T_1}}{k_v^{T_1}} = \frac{A_{p1}}{A_{v1}} \cdot e^{\frac{E_v - E_p}{RT_1}} \quad (5.22)$$

$$L_2 = \frac{k_p^{T_2}}{k_v^{T_2}} = \frac{A_{p2}}{A_{v2}} \cdot e^{\frac{E_v - E_p}{RT_2}} \quad (5.23)$$

$$\text{Chia (5.22) cho (5.23), ta có : } \frac{L_1}{L_2} = e^{\frac{E_v - E_p}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (5.24)$$

Từ biểu thức (5.24), ta thấy:

+ Nếu  $E_v = E_p$ : năng lượng hoạt hoá của phản ứng trùng ngưng và phản ứng tạo vòng bằng nhau thì  $\frac{L_1}{L_2} = 1$  hay  $L_1 = L_2$  nghĩa là nhiệt độ không ảnh hưởng đến quá trình trùng ngưng.

+ Nếu  $E_v > E_p$  thì  $\frac{L_1}{L_2} > 1$  hay  $L_1 > L_2$ , nghĩa là nếu thực hiện quá trình trùng ngưng ở nhiệt độ càng cao thì phản ứng tạo hợp chất vòng càng chiếm ưu thế.

Mà chúng ta đã biết năng lượng hoạt hoá của phản ứng tạo vòng ( $E_v$ ) lớn hơn năng lượng hoạt hoá của phản ứng trùng ngưng ( $E_p$ ). Vì vậy càng tăng nhiệt độ của quá trình trùng ngưng thì phản ứng tạo vòng xảy ra thuận lợi hơn, tỷ lệ hợp chất vòng tạo thành của quá trình là lớn hơn.

### 5.6.2. Nồng độ monome

Khi tiến hành trùng ngưng monome đa chức thì phản ứng tạo vòng chủ yếu là phản ứng đóng vòng nội phân tử. Do đó phản ứng tạo vòng phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ monome thông qua phương trình động học của phản ứng bậc 1:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

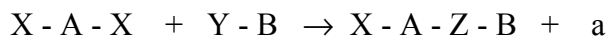
Trong khi đó phản ứng trùng ngưng phụ thuộc bậc 2 vào nồng độ của monome thông qua phương trình động học của phản ứng bậc 2:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

Như vậy nồng độ của monome ảnh hưởng trực tiếp đến phản ứng trùng ngưng và ảnh hưởng gián tiếp đến phản ứng tạo vòng. Do đó trong quá trình trùng ngưng, nếu nồng độ monome càng lớn thì càng có lợi cho phản ứng trùng ngưng.

### 5.6.3. Sự có mặt các hợp chất một nhóm chức

Muốn tham gia phản ứng trùng ngưng thì các monome phải có  $\geq 2$  nhóm chức. Phản ứng trùng ngưng trong đa số trường hợp xảy ra do tương tác của các monome có hai nhóm chức khác nhau (amin và cacboxyl, cacboxyl và hydroxyl, amin và aldehyt...). Trong trường hợp nếu trong hệ phản ứng có mặt một hợp chất đơn chức nào đó có khả năng phản ứng với một trong hai loại nhóm chức của monome tham gia phản ứng trùng ngưng thì phản ứng sẽ tạo thành hợp chất chỉ có một nhóm chức, và như vậy hợp chất mới hình thành không có khả năng tham gia phản ứng tiếp tục với monome để phát triển mạch tạo thành sản phẩm polyme, hay người ta nói hợp chất 1 nhóm chức đó đã khoá những nhóm chức của monome lại và làm dừng phản ứng trùng ngưng.



Hợp chất X - A - Z - B tạo thành chỉ có một nhóm chức nên không tham gia phản ứng phát triển mạch được. Ví dụ :



Kết quả là khối lượng phân tử trung bình của polyme bị giảm.

Trong thực tế người ta lợi dụng tính chất này để điều chỉnh khối lượng phân tử trung bình của polyme trùng ngưng.

## 5.7. Các phương pháp tiến hành trùng ngưng

### 5.7.1. Trùng ngưng trong khối nóng chảy

Nếu các monome tham gia phản ứng ban đầu và polyme tạo thành đều bền ở nhiệt độ nóng chảy thì quá trình trùng ngưng có thể tiến hành trong khối nóng chảy, thường ở nhiệt độ 200 - 280°C. Điều quan trọng là phải gia nhiệt đồng đều hỗn hợp phản ứng nếu không polyme thu được rất đa phân tán. Để tránh các phản ứng (oxi hoá, phân huỷ...) xảy ra người ta phải thực hiện phản ứng trong môi trường khí trơ và cuối cùng phải kết thúc trong chân không để loại sản phẩm phụ.

Sau khi phản ứng kết thúc, làm lạnh bình phản ứng và thu được khối polyme có hình dạng của bình phản ứng, hoặc đun thành băng dài, hoặc đem nghiền thành hạt nhỏ để thuận lợi cho việc gia công sau này.

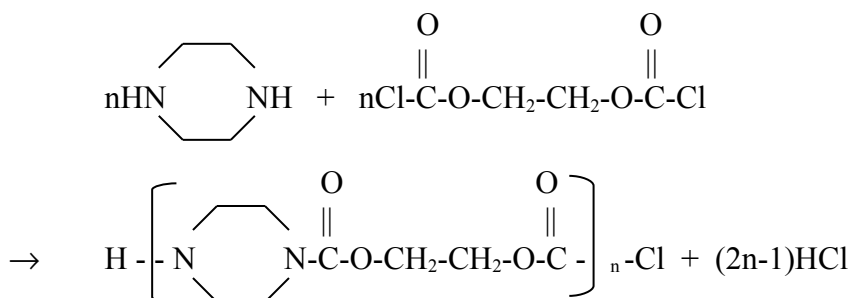
Ưu điểm của phương pháp này là không dùng dung môi. Vì nếu có dùng dung môi thì chúng ta phải chi phí thêm công đoạn tách dung môi ra khỏi sản phẩm, thu hồi dung môi và

hơn nữa sự có mặt của dung môi sẽ làm giảm tốc độ phản ứng trùng ngưng mà làm tăng khả năng đóng vòng vì khi đó nồng độ monome bị giảm, đặc biệt là các phản ứng phụ khác không mong muốn có thể xảy ra. Có thể tiến hành trùng ngưng trong khối nóng chảy một cách tuần hoàn liên tục.

### 5.7.2. Trùng ngưng trên bề mặt phân cách của hai pha

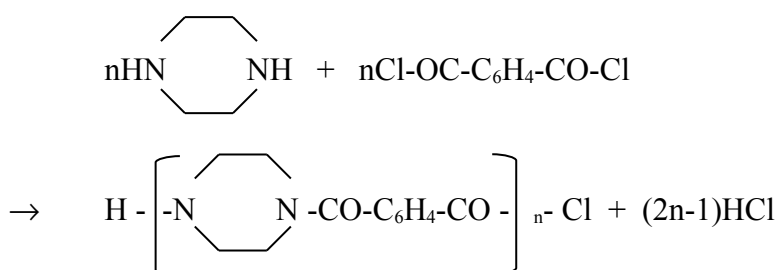
Đây là phương pháp đang được quan tâm và ứng dụng nhiều nhất trong công nghiệp hiện nay. Bằng phương pháp này nhiều chủng loại polyme được tổng hợp như polyester, polyamit, polyure, polyuretán... phản ứng xảy ra với tốc độ khá lớn ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được có phân tử lượng trung bình rất cao so với các phương pháp khác. Các diamin hoặc glycol và cloanhydrit của các axit tương ứng được dùng làm nguyên liệu đầu cho quá trình trùng ngưng, khi đó sản phẩm phụ là HCl.

Ví dụ: Tổng hợp polyuretán từ piperazin và etylendiclofofocmiat



Hoà tan piperazin trong nước và etylenclofofocmiat trong benzen hoặc các dung môi hữu cơ khác. Trộn hai dung dịch lại với nhau, khi đó phản ứng trùng ngưng sẽ xảy ra trên bề mặt phân cách 2 tướng. Sản phẩm phụ là HCl tạo thành dễ dàng hoà tan vào tướng nước, còn polyme tạo thành ở dạng màng trên bề mặt và được kéo ra liên tục khỏi môi trường phản ứng.

Phản ứng giữa piperazin với cloanhydrit của axit terephatalic cho ta polyamit như sau :



Piperazin tan trong nước, cloanhydrit tan trong benzen hoặc các dung môi hữu cơ khác. Phản ứng trùng ngưng xảy ra trong tướng hữu cơ, các phân tử piperazin sẽ khuếch tán vào trong đó. Sản phẩm phụ là HCl tách ra sẽ nhanh chóng đi vào tướng nước. Để giữ HCl trong tướng nước người ta có thể thêm vào đó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Polyme tạo thành ở dạng màng trên bề mặt phân chia 2 tướng và liên tục được kéo ra khỏi môi trường phản ứng. Đôi khi người ta tạo nhũ tương của 2 chất lỏng không hoà tan vào nhau, khi đó polyme tạo thành sẽ kết tủa dưới dạng bông xốp.

Phản ứng trùng ngưng trên bề mặt phân chia hai tướng xảy ra ở nhiệt độ phòng với tốc độ lớn và polyme tạo thành có khối lượng phân tử rất cao mà các phương pháp trùng ngưng khác không thể đạt được.