

# Lý thuyết tổng hợp polyme

## 1. Phương pháp tổng hợp polyme

Các phương pháp tổng hợp polyme gồm có phương pháp trùng hợp, trùng ngưng và biến tính polyme.

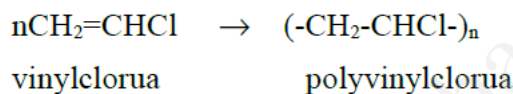
### 1.1. Trùng hợp

Trùng hợp là phản ứng kết hợp 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.

Dựa vào bản chất của trung tâm hoạt động, người ta chia quá trình trùng hợp thành các loại : trùng hợp gốc, trùng hợp anion, trùng hợp cation. 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 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 monome có liên kết đôi hoặc có cấu tạo vòng.

Ví dụ:

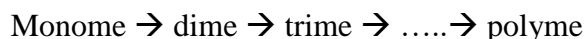


### 1.2. Trùng ngưng

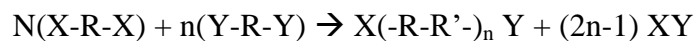
Trùng ngưng là phản ứng kết hợp của nhiều phân tử monome tạo thành sản phẩm chính là polyme và kèm theo sự tách ra các sản phẩm phụ có phân tử lượng thấp như  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,... Đây là phương pháp quan trọng thứ hai mà người ta sử dụng để tổng hợp các hợp chất cao phân tử.

Phản ứng trùng ngưng được thực hiện từ các monome có ít nhất 2 nhóm chức trở lên ( $-\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,...).

Phản ứng này diễn ra theo cơ chế bậc. Sự phát triển của mạch đại phân tử là kết quả của phản ứng hóa học giữa các nhóm chức có hoạt tính của các monome thông qua các giai đoạn liên tiếp và giống nhau.



Phản ứng trùng ngưng có thể được biểu diễn dưới dạng sau:



$\text{R}, \text{R}'$  là các gốc;  $\text{X}, \text{Y}$  là các nhóm chức.

### 1.3. Biến tính polyme

Biến tính polyme là quá trình biến tính các polyme tự nhiên hoặc tổng hợp. Quá trình này có thể là quá trình hóa học hoặc vật lý. Biến tính hóa học được thực hiện bằng cách tạo ra các

phản ứng trên các dây đại phân tử (thủy phân, este hóa) mà không gây ra sự giảm cấp. Biến tính vật lý bao gồm thêm các chất gia cường vô cơ hoặc trộn hợp giữa các polyme khác nhau...

## **2. Kỹ thuật sản xuất polyme**

Các phương pháp tổng hợp polyme có thể được thực hiện bằng một hoặc nhiều kỹ thuật khác nhau.

Kỹ thuật sản xuất polyme được chia thành ba loại khác nhau: polyme hóa khối (polyreactions in bulk), polyme hóa trong dung dịch (polyreactions in solution), polyme hóa trong pha phân tán (polyreactions in dispersion).

Đối với các vật liệu cao phân tử, không chỉ có phương pháp tổng hợp mà cả kỹ thuật sản xuất đều có ảnh hưởng lớn đến kích thước, cấu trúc và tính chất cơ lý của chúng. Việc thay đổi tính chất của polyme sản phẩm có thể được thực hiện ngay cả trong cùng một quy trình sản xuất bằng cách thay đổi các điều kiện phản ứng.

### **2.1. Polyme hóa khối**

Polyme hóa khối là phương pháp tiến hành polyme hóa monome không dùng dung môi hoặc chất pha loãng. Với phương pháp này sản phẩm có trọng lượng phân tử cao và tốc độ phản ứng nhanh. Polyme sản phẩm rất tinh khiết, bởi vì chỉ có monome được thêm vào hệ, ngoài ra trong một số trường hợp có thêm lượng nhỏ chất khơi mào và xúc tác.

Trùng hợp khối có những thuận lợi về mặt kinh tế và môi trường vì không cần phải tinh chế dung môi hay các chất phân tán cũng như không cần xử lý chất thải lỏng (như trong trường hợp dung dịch, huyền phù và nhũ tương).

Tuy nhiên, theo mức độ trùng hợp, độ nhớt của hệ phản ứng tăng dần và gây trở ngại cho việc thoát nhiệt, do đó các vị trí khác nhau trong hệ có nhiệt độ khác nhau và điều này làm cho polyme thu được không đồng nhất về trọng 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, hay 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.

Trùng hợp khối được chia thành hai loại: phản ứng đồng nhất và không đồng nhất, tùy thuộc vào việc polyme sản phẩm có hòa tan trong monome của nó hay không.

### **2.2. Polyme hóa trong dung dịch**

Với phương pháp này, phải sử dụng các monome tan trong dung môi, còn polyme có thể tan hoặc không tan. Khi cả hai monome và polyme sản phẩm đều hòa tan trong dung môi, quá trình polyme hóa được gọi là polyme hóa trong dung dịch đồng nhất, mặt khác, nếu polyme kết tủa trong quá trình phản ứng, nó được gọi là polyme hóa kết tủa.

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 này có các ưu điểm như có thể thực hiện ở nhiệt độ thấp ( $0-40^{\circ}\text{C}$ ) (do đó hầu như không có phản ứng phụ xảy ra), phản ứng rất nhanh, thường kết thúc sau một vài phút. Bên cạnh đó, phương pháp polyme hóa dung dịch cho phép tránh được những 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 ra phản ứng chuyển mạch qua dung môi làm giảm trọng 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, do đó polyme thu được có trọng lượng phân tử trung bình thấp. Phương pháp này còn có nhược điểm là cần phải xử lý dung môi sau phản ứng và một lượng lớn muối được hình thành bên cạnh sản phẩm.

Phương pháp này thường được dùng nếu sử dụng polyme dưới dạng dung dịch, hay dùng trong phòng thí nghiệm để nghiên cứu quy luật trùng hợp gốc.

### **2.3. Polyme hóa trong pha phân tán**

Polyme hóa trong pha phân tán bao gồm trùng hợp huyền phù (kích thước hạt  $0,5\mu\text{m} - 2\text{mm}$ ) và trùng hợp nhũ tương (kích thước hạt  $0,1 - 0,5\mu\text{m}$ ). Với phương pháp này, nhiệt tỏa ra của phản ứng polyme hóa dễ dàng phân tán nhờ sự phân bố của các monome trong các giọt nhỏ và nhiệt dung riêng cao của nước, do đó hỗn hợp phản ứng vẫn còn rất linh động ngay cả ở độ chuyển hóa cao, bởi vì độ nhớt tăng mạnh chỉ trong các giọt monome/polyme, mà không có sự thay đổi lớn về độ nhớt tổng thể.

Hầu như phản ứng trùng hợp và trùng ngưng polyme đều là phản ứng tỏa nhiệt mạnh, điều này gây khó khăn trong việc hạ nhanh chóng nhiệt độ của hệ polyme hóa, đặc biệt trong polyme hóa khối hay trùng hợp trong dung dịch. Hơn nữa, polyme là chất dẫn nhiệt kém, do đó hệ số truyền nhiệt giảm với nồng độ ngày càng tăng của polyme. Ngoài ra, sự truyền nhiệt còn bị hạn chế bởi lò phản ứng. Về mặt này, polyme hóa trong môi trường phân tán sẽ thuận lợi hơn bởi vì hỗn hợp phản ứng vẫn giữ được độ nhớt thấp và do đó có thể khuấy đều hỗn hợp và đạt được hệ số truyền nhiệt tương đối cao.

#### **2.3.1. Trùng hợp huyền phù (suspension)**

Trùng hợp huyền phù hay còn gọi là trùng hợp giọt. Khác với trùng hợp nhũ tương, trùng hợp huyền phù sử dụng chất khơi mào tan trong monomer, nên quá trình khơi mào và trùng hợp xảy ra trong các hạt monome, do đó 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 peoxit 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. Các hạt polyme trong trường hợp này lớn hơn nhiều so với trùng hợp nhũ tương.

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.

Một hệ huyền phù gồm monome lỏng (styren, vinylclorua, vinyl acetat) trong môi trường nước, chất khơi mào không tan trong nước (ví dụ như dibenzoyl peroxide) được phân tán bằng phương pháp khuấy và khơi mào trong giọt monome. Tỷ lệ theo thể tích của monome/nước khoảng từ 25:75 đến 50:50. Quá trình polyme hóa xảy ra trong những giọt monome khi hệ được gia nhiệt.

Để tăng độ bền của hệ huyền phù người ta dùng các chất ổn định là các polyme tan trong nước như gelatin, tinh bột, polyvinylalcol,... Chúng làm tăng độ nhớt của môi trường và tạo lớp màng mỏng xung quanh giọt monome. Hàm lượng chất ổn định khoảng 0,1 – 0,5% nước. Ngoài chất ổn định hữu cơ, còn có thể sử dụng chất ổn định vô cơ như kaolin, canxi cacbonat, bentonit, bột talc, photphat magie.

Polyme tạo thành ở dạng huyền phù trong nước rất dễ keo tụ và có kích thước hạt lớn hơn ở trùng hợp nhũ tương từ 0,1 – 0,3 mm.

Trùng hợp huyền phù kết hợp được những ưu điểm của polyme hóa khối và polyme hóa trong dung dịch. Tuy nhiên, phương pháp này có điểm hạn chế là polyme dễ bị nhiễm bẩn do chất ổn định, do đó cần qua công đoạn rửa và sấy.

Trên quy mô công nghiệp, polyme hóa huyền phù không chỉ thực hiện trong pha nước, mà còn trong các hydrocarbon với xúc tác Ziegler-Natta, ví dụ như quá trình trùng hợp của ethylen và propylen.

Khác với trùng hợp nhũ tương, trùng hợp huyền phù là chất khởi đầu tan trong monomer nên quá trình kích thích và trùng hợp căn bản xảy ra trong các hạt monomer, huyền phù trong môi trường nước. Do đó quá trình phản ứng cũng có phần giống với trùng hợp khối. Sản phẩm tạo thành có độ tinh khiết và ổn định nhiệt hơn polymer tạo thành từ quá trình trùng hợp nhũ tương. Cụ thể là PVC trùng hợp huyền phù chứa ít tạp chất (hàm lượng tro 0.03-0.08%) so với PVC trùng hợp nhũ tương (lượng tro còn lại khoảng 0.5- và có loại đến 3%) nên có tính chất cách điện, tính chịu lạnh, chịu nhiệt tốt hơn.

Chất khơi mào thường dùng trong quá trình này là poroxylt henzoic kí hiệu là  $n_5$ . Chất nhũ hóa hay đúng hơn là chất ổn định huyền phù là grêlatin, polyvinyl alcol.

### 2.3.2. Trùng hợp nhũ tương (emulsion)

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, người ta 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. Với nhũ tương dầu-nước thông thường, lượng nước gấp khoảng 0,5–4 lần so với monome.

Hệ nhũ tương thường không bền, nên người ta cho thêm vào hệ chất hoạt động bề mặt để tăng cường sự tạo nhũ và tính bền vững của nhũ tương. Chất hoạt động bề mặt bao gồm một phần ưa nước và một phần kỵ nước. Tùy theo điện tích của phần ưa nước, người ta phân biệt chất hoạt động bề mặt anion, cation và không ion. Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt anion là muối K, Na, và  $NH_4$  của axit béo, dodecyl sulfate natri,... Ví dụ về chất hoạt động bề mặt cation là muối amoni bậc bốn có ít nhất một nhóm thế kỵ nước. Chất hoạt động bề mặt không ion điển hình là copolyme khối của oxit etylen và propylen oxit. Trong polyme hóa nhũ tương, người ta thường sử dụng 0,5-5 wt% chất hoạt động bề mặt so với monome.

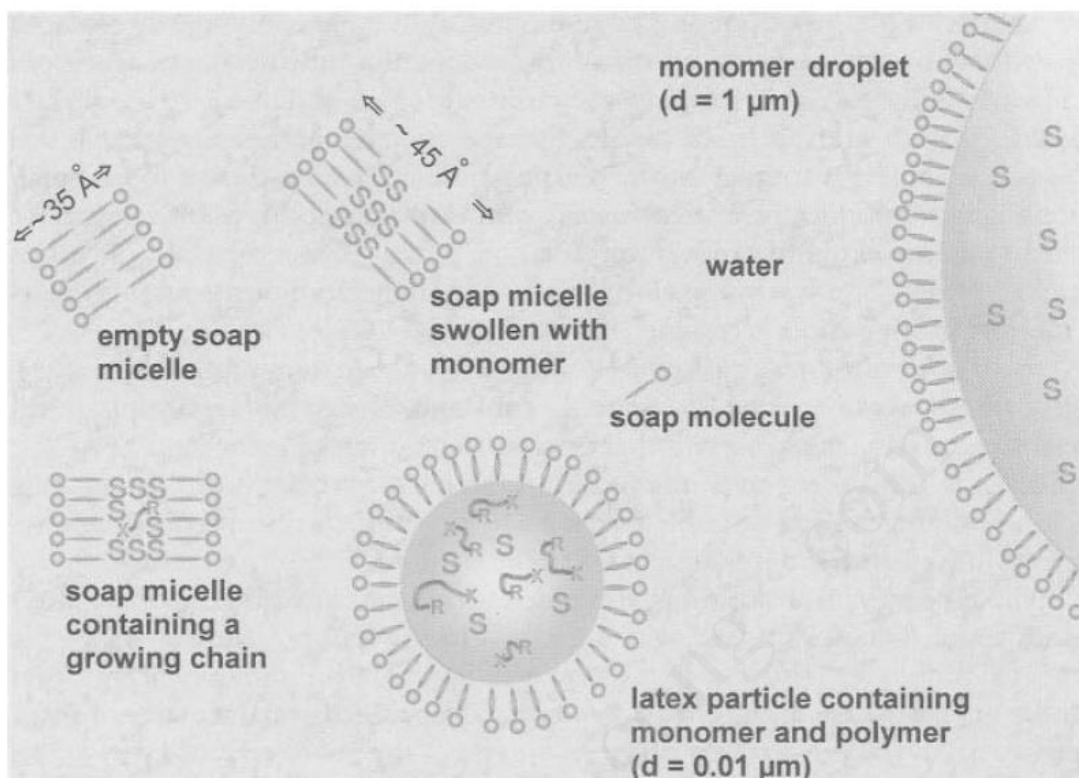
Trong dung dịch phản ứng, chất hoạt động bề mặt tạo thành những micelle. Có 2 dạng cấu trúc của micelle là dạng tấm và dạng cầu.



**Hình 1:** Micelle dạng cầu và micelle dạng tấm.

Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt tăng, xảy ra sự thay đổi về tính chất của dung dịch, như sức căng bề mặt, độ nhớt, độ dẫn điện và áp suất thẩm thấu. Nồng độ mà tại đó những thay đổi này được quan sát rõ, được gọi là nồng độ tới hạn của micelle (the critical micelle concentration, CMC). Mỗi chất hoạt động bề mặt có một giá trị đặc trưng riêng, khi nồng độ chất hoạt động bề mặt dưới CMC, chất hoạt động bề mặt hòa tan như phân tử riêng lẻ, nhưng ở nồng độ trên CMC, các phân tử chất hoạt động bề mặt tập hợp lại tạo thành micelle, khi đó phần kỵ nước quay vào bên trong còn và phần ưa nước hướng ra ngoài pha nước. Các micelle này có đường kính khoảng 3,5 nm.

Các micelle hiện diện ở nồng độ khoảng  $10^{18}$ /ml nước và mỗi micelle chứa khoảng 100 phân tử monome. Trong khi đó, số lượng giọt monome chỉ khoảng  $10^{10}$ /ml. Góc tự do được hình thành trong pha nước, sau đó sẽ gặp một monome trong micelle với khả năng cao hơn gặp monome trong giọt monome vì micelle có diện tích bề mặt lớn hơn. Do đó, trong thực tế phản ứng polyme hóa chỉ diễn ra trong micelle chứ không xảy ra trong những giọt monome.



**Hình 2:** Micelle và giọt monome.

Nghiên cứu động học trùng hợp nhũ tương cho thấy rằng vai trò của chất hoạt động bề mặt 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 hoạt động bề mặt, tốc độ trùng hợp tăng lên.

Trong trùng hợp nhũ tương người ta thường đưa thêm chất điều chỉnh quá trình trùng hợp và các chất đệm (photphat, acetat ...) 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.

Khi cho monome không tan trong nước vào hệ thì một phần các monome sẽ khuếch tán vào trong các micelle, phần còn lại sẽ lơ lửng trong nước. Chất khơi mào thường dùng là những chất tan trong nước như hydroperoxyt, pesulfat, peborat... Quá trình trùng hợp sẽ diễn ra trong lòng các micelle, nồng độ của monome luôn luôn được bù đắp từ những giọt monome bên ngoài. Kích thước của các micelle tăng lên đáng kể bởi việc bổ sung các monome cho đến đường kính 4,5-5 nm. Tuy nhiên, kích thước của các giọt monome vẫn còn lớn hơn rất nhiều so với các micelle (đường kính 1 μm). Quá trình cứ thế tiếp tục cho đến khi một gốc tự do khác khuếch tán vào micelle và gây phản ứng tắt mạch. Kích thước của các micelle 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. Thực nghiệm cho thấy rằng ở độ chuyển hoá khoảng 15 - 20% các micelle bị phá huỷ hết.



Với phương pháp polyme hóa nhũ tương, có thể thu được polyme trọng lượng phân tử cao ở mức độ trùng hợp cao. Nhiệt độ phản ứng cần thiết của hệ thường là thấp và thậm chí có thể dưới 20°C khi sử dụng chất khơi mào oxi hóa khử. Polyme hóa nhũ tương với hàm lượng chất rắn 50% hay cao hơn vẫn có thể rất ổn định. Trong nhiều trường hợp, hệ polyme hóa nhũ tương được sử dụng trực tiếp như sơn hoặc chất kết dính, ví dụ như poly (vinyl acetat).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, Polymer Synthesis: Theory and Practice, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.