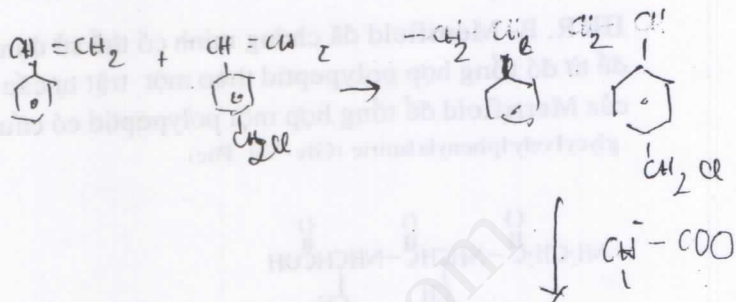
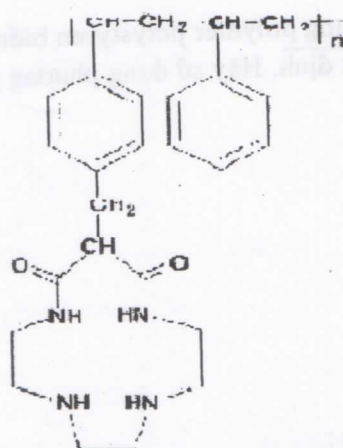


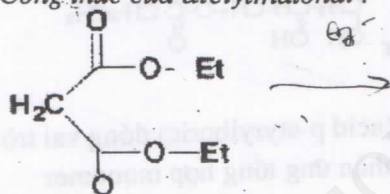
Bài tập [3]

I/ Hãy đề nghị 1 phương pháp tổng hợp polymer A có cấu trúc như sau :

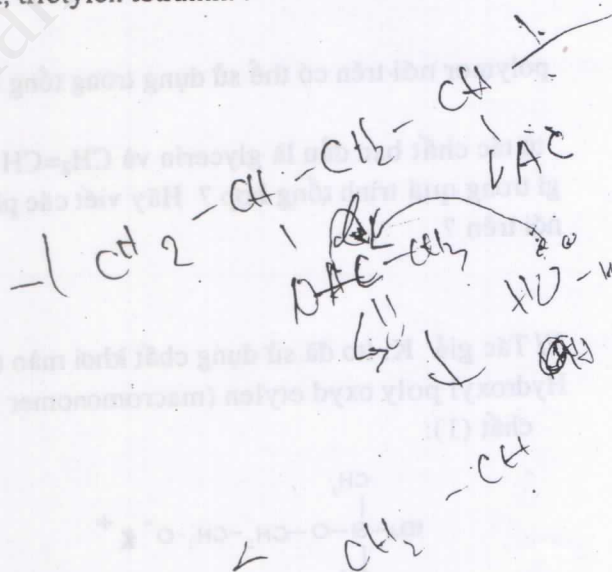
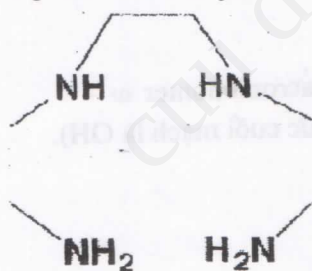


từ styrene, p-clorometylstyren, diethylmalonat, trietylen tetramin .

Công thức của diethylmalonat :

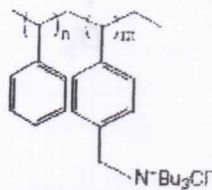


Công thức của trietylen tetramin :



Hãy cho biết lĩnh vực ứng dụng của polymer A ?

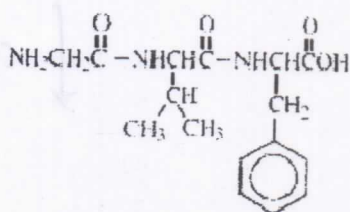
II/ Hãy đề nghị 2 phương pháp có thể tiến hành để tổng hợp polymer B có cấu trúc như sau :



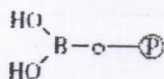
$N \approx N$

Hãy cho biết lĩnh vực ứng dụng của polymer B ?

III/ R. B. Merrifield đã chứng minh có thể sử dụng chất mang polymer polystyren biến tính để từ đó tổng hợp polypeptid theo một trật tự cấu trúc nhất định. Hãy sử dụng phương pháp của Merrifield để tổng hợp một polypeptid có cấu trúc glycylvalylphenylalanine (Gly - Val - Phe)



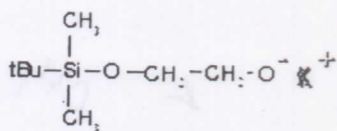
I.V/ Poly(acid p-styrylboric) có công thức tổng quát như sau :



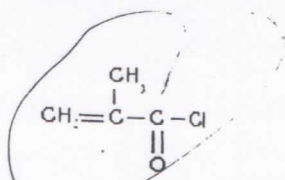
polymer nói trên có thể sử dụng trong tổng hợp monomer $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{OH})(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$

từ tác chất ban đầu là glycerin và $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$. Poly(acid p-styrylboric) đóng vai trò gì trong quá trình tổng hợp ? Hãy viết các phương trình phản ứng tổng hợp monomer nói trên ?

VI/ Tác giả K. Ito đã sử dụng chất khơi mào (1) để điều chế macromonomer ω - Hydroxyl poly oxyd etylen (macromonomer POE có nhóm chức cuối mạch là OH). chất (1):



Để thực hiện mục tiêu này, tác giả đã tiến hành trùng hợp oxyd etylen với chất khơi mào (1) trong THF ở 40°C . Vào giai đoạn cuối của phản ứng, một lượng thừa



được cho vào bình phản ứng. Sau đó sản phẩm được desilyl (desilylation) bằng một lượng thừa fluorur tetrabutylammonium. $\text{but} - \overset{\text{But}}{\text{N}^+} - \text{But}^- \text{F}^-$

V.1) Hãy viết các giai đoạn của quá trình điều chế và cấu trúc của macromonomer ω -Hydroxyl poly oxyd etylen.

V.2) Sản phẩm thu được có độ trùng hợp $\overline{X}_n = 35$ và độ đa phân tán $I = 1,16$.
Hãy cho biết nhận xét của các anh chị về phản ứng trùng hợp này?

V.3) Sản phẩm macromonomer nói trên được hòa tan trong benzen, sau đó cho vào hệ một lượng thừa styren $\left(\frac{[\text{styren}]}{[\text{macromonomer}]} = 100 \right)$ và chất khơi mào AIBN. Phản ứng được tiến hành ở 60°C . Hãy cho biết cấu trúc tổng quát của sản phẩm cuối cùng?
(K. Ito, K. Hashimura, S. Itsumo, *Macromolecules*, 24, 3977-3981, (1991))

1991

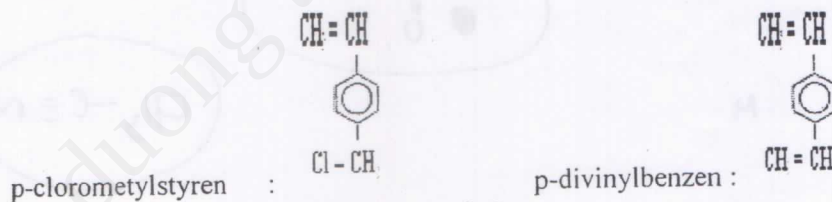
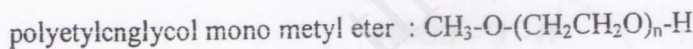
Bài tập Biến tính polymer

1/ Copolymer (styrene - para divinylbenzen - para clorometyl styren) được điều chế từ 3 monomer tương ứng trong đó p-divinyl benzen chiếm 1% mol phần, p-clorostyren chiếm 30% mol phần.

1.1/ Copolymer tạo thành có thể hòa tan được trong các dung môi thông dụng (như THF hay toluene) của polystyren hay không ? giải thích ? hãy viết cấu trúc của copolymer.

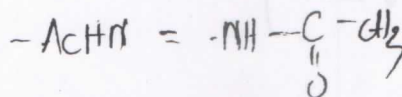
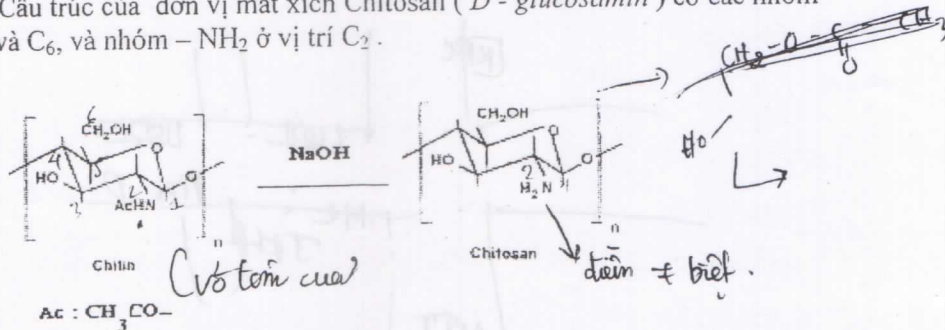
I.2/ Copolymer styrene – para divinylbenzen – para clorometyl styren được cho phản ứng với polyetylen glycol monometyl eter ($M_n = 560$ g/mol) trong môi trường baz (phản ứng thuộc loại phản ứng thế thân hạch Williamson : $RO^- + R'X$). Hãy viết cơ chế của phản ứng nói trên và cấu trúc của sản phẩm. Sản phẩm copolymer ghép được tạo thành từ phản ứng nói trên thuộc loại “ghép from” hay “ghép onto”?

I.3/Một trong những phương pháp hoạt hóa tác nhân thân hạch alcolat (RO^-) là sử dụng eter crown (eter vòng) hoặc polyetylen glycol; các tác nhân này sẽ tạo phức với các cation kim loại (Mt^+), và làm tách rời cặp ion $\text{RO}^- \text{Mt}^+$, từ đó làm tăng tính thân hạch của alcolat. Với việc cố định polyetylen glycol mono metyl eter trên giá mang polymer, hãy cho biết những lợi ích của sản phẩm trong việc hoạt hóa tác nhân thân hạch trong tổng hợp hữu cơ.



giết may. sẽ lấy

II/ Chitosan được điều chế từ Chitin thông qua phản ứng deacetyl hóa trong môi trường NaOH. Cấu trúc của đơn vị mắt xích Chitosan (D - glucosamin) có các nhóm -OH ở vị trí C₃ và C₆, và nhóm -NH₂ ở vị trí C₂.



NH_2 → nhóm b an thơm
 OH^- → nhóm
 CH_2OH → nhất cấp (mạch hở)
 OH → nhì cấp

II.1/ Chitosan phản ứng với monocloroacetat Na ($\text{ClCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) ở điều kiện dị thể, ở nhiệt độ 60°C , trong môi trường NaOH, và trong thời gian 6 giờ, sẽ tạo thành sản phẩm carboxymethyl chitosan (CM chitosan) tan được trong nước. Phản ứng thể có thể xảy ra thông qua 2 nhóm $-\text{OH}$ tại vị trí C_3 và C_6 (O-carboxymethyl hóa) và nhóm $-\text{NH}_2$ tại vị trí C_2 (N-carboxymethyl hóa), của đơn vị D - glucosamin.

a/ Viết cấu trúc của CM chitosan được điều chế từ phản ứng nói trên. Phản ứng carboxymethyl hóa tại vị trí nào sẽ có độ chuyển hóa cao nhất? giải thích?

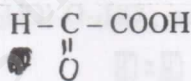
b/ Hãy thử đề nghị và trình bày một phương pháp phổ nghiệm mà qua đó có thể nhận danh sản phẩm và xác định độ chuyển hóa phản ứng tương ứng với các vị trí phản ứng của chitosan đã đề cập ở trên.

II.2/ Đề định hướng phản ứng điều chế CM chitosan hoàn toàn theo hướng N-carboxymethyl hóa (không có sự hiện diện của sản phẩm O-carboxymethyl hóa), qui trình sau đây đã được thực hiện: chitosan được hòa tan trong dung dịch acid acetic 0,15N, và được phản ứng với acid glyoxylic[*] ở nhiệt độ 25°C trong 1 giờ, tỷ lệ mol [acid glyoxylic] / [chitosan] = 9. Dung dịch phản ứng sau đó được xử lý với tác nhân khử cyanoborohydru Na. Sản phẩm sau khi cô lập, được nhận danh bằng phương pháp phổ nghiệm thích hợp, cho thấy có 2 loại N-carboxymethyl hóa tương ứng với 2 mức độ thế. trên N: một lần thế (N-monosubstitution) và hai lần thế (N,N-disubstitution) với tỷ lệ N-monosubstitution / N,N-disubstitution = 70/30.

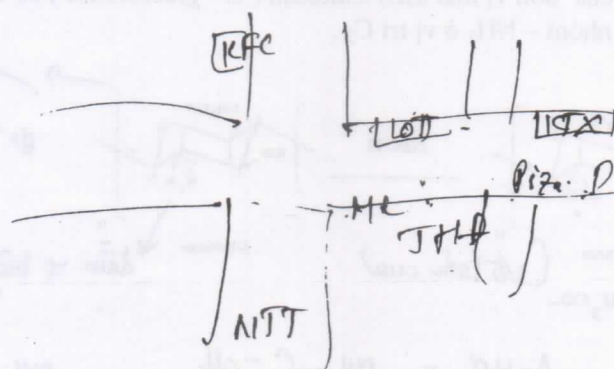
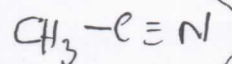
Hãy đề nghị lãnh vực ứng dụng của sản phẩm CM chitosan điều chế bằng phương pháp này. giải thích.

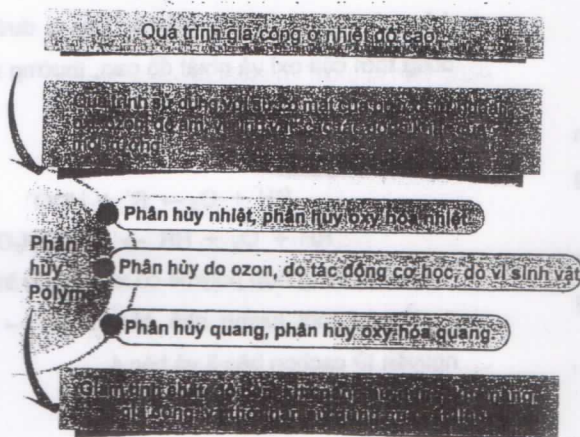
(trích từ: M.Rinaudo và đồng nghiệp [Int. J. Biol. Macromol., 14, 122-128, (1992)] và [Carbohydrate Polymers, 24, 209-214, (1994)])

[*] Acid glyoxylic:



M



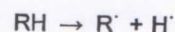


Phân hủy Polyme

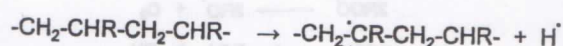
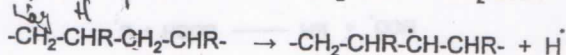
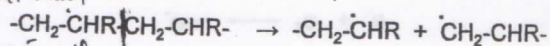
Phân hủy nhiệt

- > Là quá trình phân hủy polyme xảy ra dưới tác động của nhiệt độ cao trong môi trường không có oxy.
- > Xảy ra theo cơ chế dây chuyền gốc tự do gồm 3 giai đoạn:
 - ✓ Khởi mào
 - ✓ Phát triển mạch
 - ✓ Ngắt mạch phản ứng

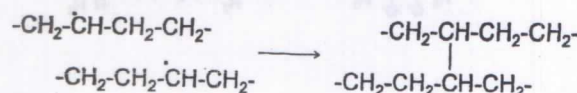
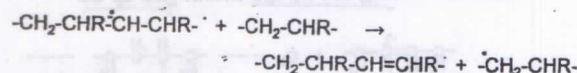
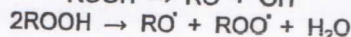
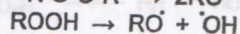
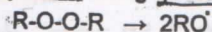
- > Dưới tác động nhiệt, mạch polyme có thể bị cắt đứt ngẫu nhiên, hoặc bị đứt tại các liên kết yếu nhất trong mạch đại phân tử (cacbon-oxy, cacbon-cacbon, cacbon-nitơ,...) $C-O$ $C-C$.
- > Nguyên tử hydro bị đứt tách khỏi mạch phân tử polyme

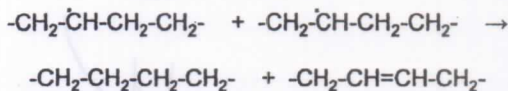


Cắt mạch C-C:



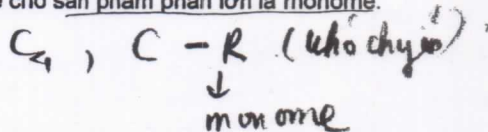
- > Gốc tự do của polyme được tạo thành dễ dàng nếu polyme lẫn phần dư của chất khơi mào, kim loại, oxit của kim loại chuyển tiếp trong q/t tổng hợp polyme





> Dưới tác dụng nhiệt, polyme bị giảm khối lượng phân tử trung bình, thay đổi cấu trúc, và xây ra q/t giải trùng hợp (tạo thành monome)

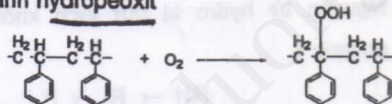
> Polyme chứa nguyên tử carbon bậc 4 và không chứa các nhóm chức dễ chuyển hóa học, dưới tác dụng nhiệt sẽ cho sản phẩm phân lớn là monome.



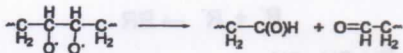
> Polyme có chứa nguyên tử hidro linh động ở nguyên tử carbon bậc 3 hoặc có các nhóm hoạt động như nhóm phenyl (PS) → dễ bị oxy hóa tạo thành peoxit hơn polyme chứa carbon bậc 2 (khả năng cắt đứt nguyên tử hydro khỏi hợp chất có nguyên tử bậc 1, bậc 2, bậc 3 theo tỉ lệ 1:3:33)



✓ Tạo thành hydropeoxit

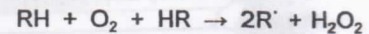


> Polyme không no bị phân hủy nhanh hơn nhiều so với polyme no, oxi tấn công vào polyme không no dễ dàng hơn → đẩy nhanh giai đoạn khơi mào phân hủy oxi hóa → tăng tốc độ tạo thành gốc tự do



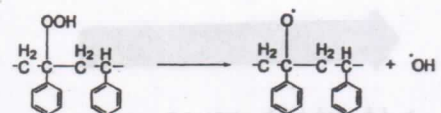
Phân hủy oxy hóa

> Là quá trình phân hủy polyme xảy ra dưới tác động đồng thời của oxi và nhiệt độ cao, thường xảy ra theo cơ chế dây chuyền gốc tự do.

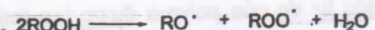
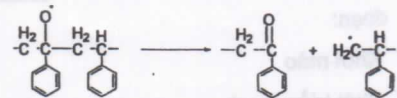


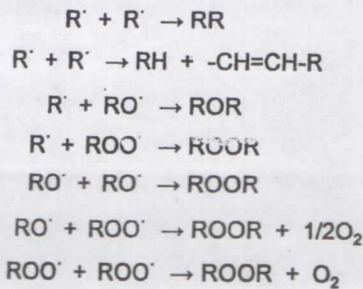
> Trong q/t trùng hợp polyme có xảy ra p/ứ truyền mạch → tồn tại một lượng nhỏ các nhánh → xuất hiện nguyên tử carbon bậc 3 và bậc 4.

✓ Phân hủy tạo gốc tự do

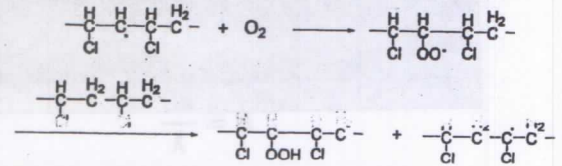


✓ Cắt đứt mạch phân tử





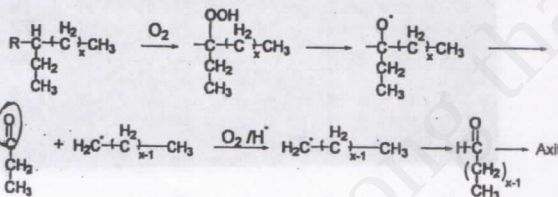
> P/ứ phát triển mạch phân hủy oxy hóa nhiệt PVC:



> Nhóm hydroperoxit bị phân hủy thành các nhóm alkoxi và hydroxyl:



> P/ứ oxy hóa nhiệt của chất hóa dẻo được sử dụng trong PVC:

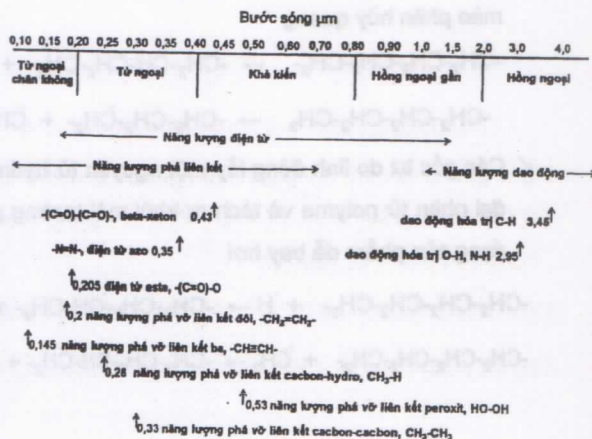


nhóm mang điện → có khả năng hấp thụ bức xạ UV → ngà s/p polymer bị biến màu (thường là vàng)

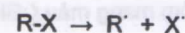
> Là quá trình phân hủy polymer dưới tác động của ánh sáng và các yếu tố môi trường khác

> Các p/ứ oxy hóa xảy ra khi polymer bị chiếu sáng đóng vai trò quan trọng trong q/t lão hóa polymer và ảnh hưởng quyết định tới tuổi thọ sd/thời hạn sd.

> Các polymer với cấu trúc no sẽ hấp thụ ánh sáng ở vùng sóng ngắn (<200 nm) và tử ngoại chân không → gây ra phá hủy liên kết hóa học và liên quan đến việc ứng dụng polymer trong không gian.



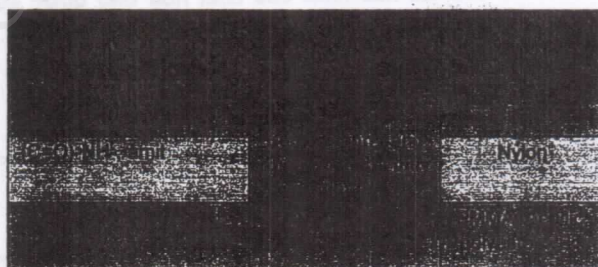
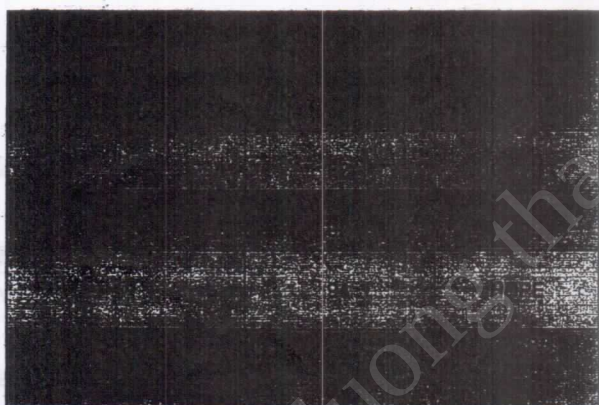
> Khi chiếu ánh sáng vào hợp chất, điện tử được kích thích, phân tử bị phá vỡ liên kết tạo gốc tự do



> Polymer hấp thụ mạnh ánh sáng ở vùng tử ngoại (bước sóng 200-400nm), năng lượng ánh sáng tử ngoại đủ lớn để làm đứt các liên kết trong polymer (liên kết cacbon-cacbon, cacbon-nitơ, cacbon-hydro,...)

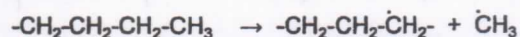
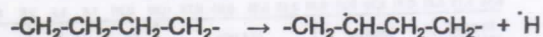
Liên kết	Năng lượng phân ly (kcal/mol)	Liên kết	Năng lượng phân ly (kcal/mol)
C-H (m)	107	C-O	93
C-O	88	O-O	60
C-N	82	nC	

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

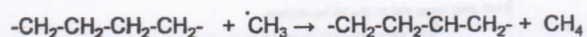
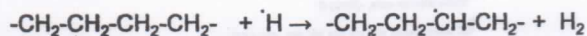
[illegible]

- > Q/trình khơi mào phụ thuộc vào sự có mặt của các nhóm có khả năng hấp thụ bức xạ tử ngoại như các liên kết đôi, nhóm carbonyl (nhóm mang màu) tồn tại trong polyme, các nhóm thể gần với các nguyên tử cacbon của nhóm mang màu ($-SH$, $-NH_2$, $-OH, \dots$).
- > Các nhóm mang màu có thể là các chất xúc tác trùng hợp còn sót lại, các bột màu hoặc các chất phụ gia trong phân tử chứa liên kết đôi $\rightarrow$ hấp thụ bức xạ tử ngoại làm đứt các lk trong polyme tạo gốc tự do

- Các ion và các muối kim loại cũng có thể xúc tác khơi mào phân hủy quang



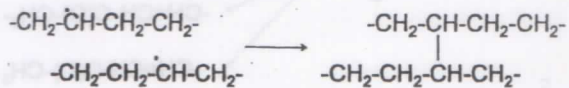
- ✓ Các gốc tự do linh động lấy một nguyên tử hydro của đại phân tử polyme và tách ra khỏi môi trường p/r ở dạng sản phẩm dễ bay hơi



- ✓ Các gốc đại phân tử bị phân hủy thành phân tử có chứa liên kết đôi và gốc mới



- ✓ Các gốc đại phân tử kết hợp tạo thành cấu trúc khâu mạch

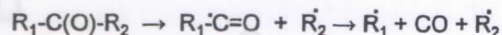


- ✓ Quá trình phân hủy đứt mạch và khâu mạch luôn xảy ra đồng thời với tỷ lệ tốc độ khác nhau

25

- ✓ Quá trình phân hủy đứt mạch dễ xảy ra với các polyme chứa các nguyên tử bậc 4 như polyisobutylen, PMMA,...

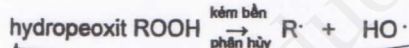
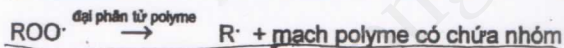
- ✓ Với những polyme có chứa nhóm cacbonyl ảnh hưởng rõ rệt tới sự hấp thụ ánh sáng và mạch polyme có thể bị đứt tạo thành các gốc tự do và khí CO



26



- Là phản ứng phân hủy polyme dưới tác động của ánh sáng trong môi trường có oxy
- Xảy ra theo cơ chế gốc, bao gồm 3 giai đoạn: khơi mào, phát triển, và ngắt mạch.
- Polyme $\text{RH} \xrightarrow{\text{h}\nu}$ gốc đại phân tử polyme $\xrightarrow{\text{oxi}}$ gốc peoxit

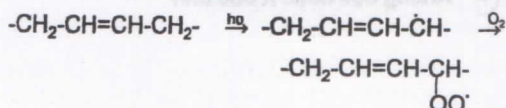


27

- Sản phẩm của quá trình oxy hóa quang polyme chứa các nhóm có oxy (nhóm cacbonyl, cacboxyl, peoxit, hydropeoxit, hydroxyl,...), các liên kết đôi, các hợp chất có khối lượng phân tử thấp như axeton, axetaldehyt, nước, các khí CO, CO₂...
- Phân hủy oxy quang hóa polyme dẫn đến giảm tính chất cơ, tính chất nhiệt, tính chất điện, biến đổi cấu trúc, màu sắc, và giảm thời gian sử dụng
- Việc giảm khối lượng và đứt mạch đại phân tử của polyme tạo điều kiện cho nấm mốc, các vi sinh vật tiếp tục tấn công gây phân hủy sinh học

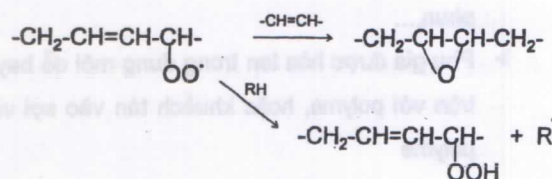
28

- Sự đứt mạch của q/t phân hủy oxy hóa quang của các polyme PE, PP, PVC,... thường chiếm ưu thế và tạo thành các sp chứa các nhóm cacbonyl, cacboxyl, hydroxyl,...
- Các polyme không no rất nhạy cảm với tác động của ánh sáng tử ngoại.
- ✓ Nguyên tử hydro (α) dễ dàng bị tách ra → gốc đại phân tử $\xrightarrow{\text{oxi}}$ gốc peoxit



29

- ✓ Gốc peoxit p/ứ với liên kết đôi trong polyme → hợp chất epoxy hoặc nhận một nguyên tử hydro của polyme → hydropeoxit

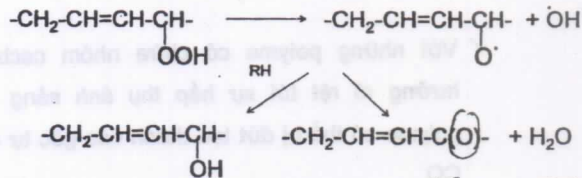


30

- ✓ Polyme chứa hydropeoxit bị phân hủy tạo thành gốc alcoxyl và gốc hydroxyl

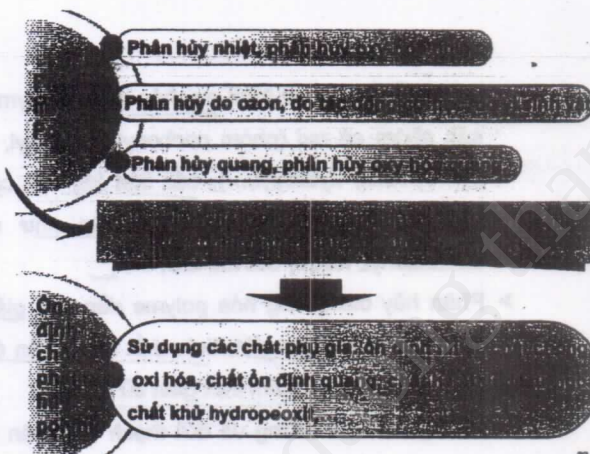
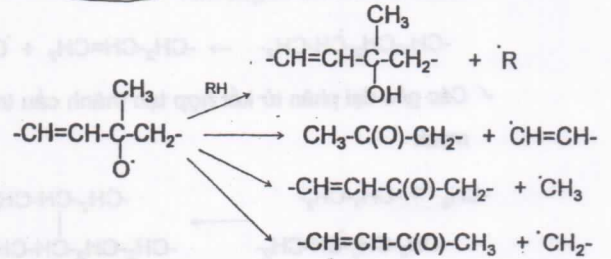
phủ truyền mạch, ngắt mạch

tạo sp chứa các nhóm cacbonyl/xeton và hydroxyl



hấp thụ và tiếp
tục tạo tk p/u đến ra.

- ✓ P/ứ truyền mạch, ngắt mạch của gốc (alcoxi polyisopren xảy ra nhiều vị trí khác nhau



Ổn định chống phân hủy Polyme

→ liên tục nh → giảm lượng bị tác động
bên polymer → giảm sự phân hủy.

➤ TiO₂ được sử dụng làm chất nhạy quang khả phổ
biến khi đưa vào các lớp phủ polyme

- Phụ gia được đưa trực tiếp vào polyme trong q/t trùng hợp monome, q/t biến tính và chế tạo s/p polyme trên các thiết bị gia công ở trạng thái nóng chảy như máy đùn, máy trộn, máy cán, máy ép phun,...
- Phụ gia được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi và trộn với polyme, hoặc khuếch tán vào sợi và màng polyme

Yêu cầu đối với phụ gia

- Có khả năng trộn lẫn, tương hợp tốt với polyme và các chất phụ gia khác
- Khử các tạp chất xúc tác phân hủy polyme như các gốc ion và oxit kim loại, chất khơi mào trùng hợp còn sót lại
- Không bị khuếch tán lên bề mặt và không bị rửa trôi khỏi bề mặt
- Không độc hoặc ít độc tính

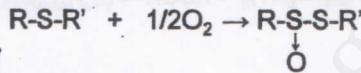
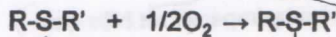
Ước chế quá trình phân hủy oxy hóa polyme ở các giai đoạn p/ứ

④ Ước chế q/t oxy hóa ở giai đoạn khơi mào p/ứ:

Khử các tạp chất xúc tác khơi mào p/ứ

- Các chất khơi mào trùng hợp gốc, chất xúc tác trùng hợp, các ion kim loại chuyển tiếp,... dễ thúc đẩy phân hủy oxy hóa polyme
- Cần loại bỏ bằng cách hòa tan polyme trong dung môi thích hợp → tạp chất không tan sẽ tách ra

- Giảm nồng độ oxy trong polyme bằng việc đưa vào polyme các chất hấp thụ oxy như sulphit hoặc bisulphit



hiệu quả thấp.

- ✓ Phương pháp này ít đạt hiệu quả cao do trong q/t gia công và sử dụng, polyme thường xuyên tiếp xúc với oxy không khí

- ✓ Nếu tạp chất tan tốt trong dung môi → polyme chỉ trương trong dung môi → tách tạp chất ra khỏi polyme

Giảm nồng độ oxy trong polyme

- Oxy dễ xâm nhập vào vùng vô định hình của polyme → tham gia trực tiếp q/t oxy hóa polyme
- Cần xử lý, biến tính, gia công và chế tạo các s/p polyme trong môi trường chân không hoặc yếm khí trên các thiết bị gia công nhựa nhiệt dẻo (máy đùn-phun-ép có hút chân không hoặc thổi khí trơ)

⑤ Ước chế q/t oxy hóa ở giai đoạn phát triển mạch p/ứ:

- Chất ước chế q/t oxy hóa có khả năng kết hợp với các gốc tự do $R^\cdot$, $RO^\cdot$, $ROO^\cdot$
- Chất chống oxy hóa (chất nhận gốc tự do – chất cho ng/từ hydro đến các gốc tự do)
- Chất chống oxy hóa (AH) phải có khả năng p/ứ cao, gốc tự do của chất chống oxy hóa phải khá bền
- Hiệu quả chống oxy hóa của chất chống oxy hóa phụ thuộc vào:
- ✓ Bản chất của chất chống oxy hóa

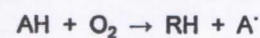
- ✓ Khả năng tan hay khuếch tán vào polyme
- ✓ Khối lượng phân tử và độ bền gốc của nó
- Độ bền gốc phụ thuộc vào bản chất nhóm thế gắn với vòng thơm
- Các nhóm nhận điện tử (NO_2 , $COOH$, Cl , Br ,...) tăng khả năng p/ứ của gốc
- Các nhóm cho điện tử (CH_3 , OCH_3 , $t-C_4H_9$,...) làm giảm khả năng p/ứ
- ✓ Số lượng nhóm hydroxyl trong ph/tử có ảnh hưởng đến hiệu quả chống oxy hóa

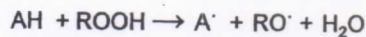
Độ nhóm OH ↑ → khả năng bắt gốc tự do ↑ (phản H linh động, do nhận lại n $^\circ$ R $^\cdot$)

- Tăng số nhóm hydroxyl (nhiều ng/từ hydro) → hiệu quả ước chế chống oxy hóa polyme tăng

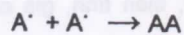
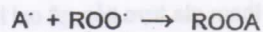
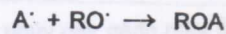
Cơ chế

- Chất chống oxy hóa tác dụng với oxy, gốc tự do, và hydroperoxit

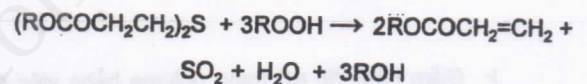
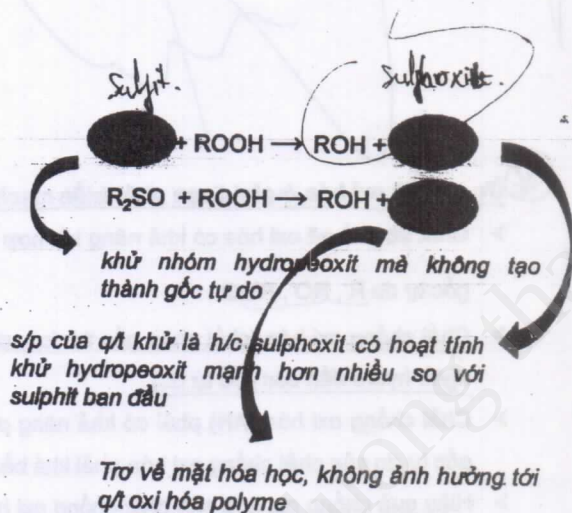
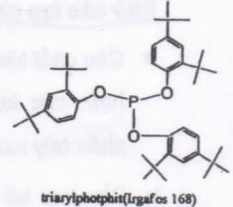
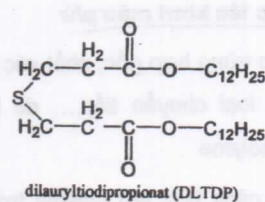




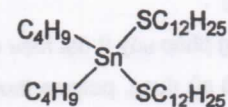
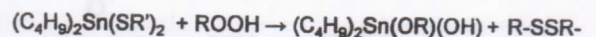
- Gốc tự do của chất chống oxy hóa tác dụng với các gốc tự do của polyme và tác dụng với nhau tạo thành s/p bền



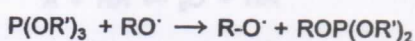
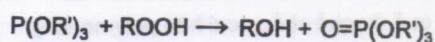
- Các hydroperoxit tồn tại trong polyme và tạo thành khi polyme bị phân hủy oxy hóa là tác nhân thúc đẩy q/t phân hủy polyme tiếp theo → cần phải khử và bảo đảm không hoặc rất ít gốc tự do tạo thành



- Hợp chất hữu cơ thiếc chứa lưu huỳnh là chất khử nhóm hydroperoxit rất hiệu quả



- Quá trình khử phóm hydroperoxit của gốc peoxit và gốc alcoxyl của este photphit:

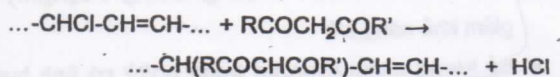


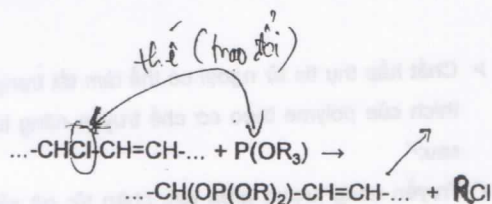
↓
mềm dẻo
↓
Nấm mốc.

Khử các nhóm kém bền và khử kim loại xúc tác phân hủy polyme

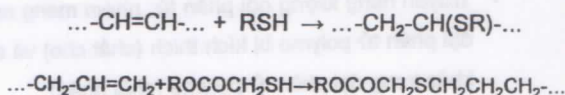
- Các nhóm kém bền sẽ kích thích và xúc tác phân hủy polyme, đặc biệt đối với các polyme phân cực như PVC, PA

- Hợp chất diketone, este photphit có khả năng ổn định màu PVC nhờ khả năng thụ động hóa ng/tử clo kém bền trong đại phân tử PVC.



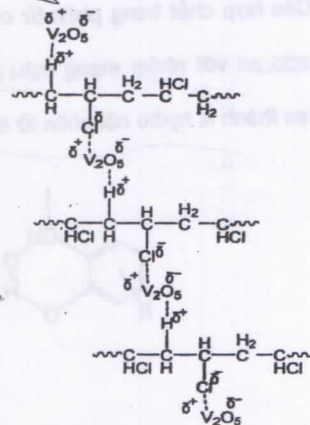
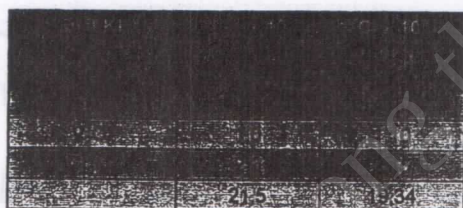


- > Các hợp chất chứa lưu huỳnh cho hiệu quả khá tốt liên quan tới tác dụng khử liên kết đôi trong gốc đông và sử dụng các s/p PVC



- > Hiệu quả của các chất ổn định PVC được thể hiện bởi hàm lượng và tốc độ tách HCl khỏi PVC, giảm hàm lượng liên kết đôi, hàm lượng nhóm cacbonylallyl, nhóm hydroperoxit
- > Sử dụng oxit kim loại chuyển tiếp có khả năng ức chế phân hủy nhiệt PVC (ức chế tách HCl, giảm tốc độ tách HCl lớn nhất, giảm tổng lượng HCl tách ra theo thời gian phân hủy nhiệt PVC)

Ảnh hưởng của các oxit KL chuyển tiếp đến q/t tách HCl sau 3h phân hủy nhiệt PVC (210°C)



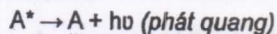
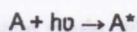
Ổn định quang polyme

- > Tăng độ bền ánh sáng
- > Tăng độ bền oxy hóa quang
- > Sử dụng chất ổn định quang:
- ✓ Chất hấp thụ tia tử ngoại
- ✓ Chất có khả năng ức chế các q/t phân hủy quang polyme
- ✓ Sử dụng màng che chắn, ngăn cách các tia bức xạ
- ✓ Chất có khả năng phản xạ tia tử ngoại
- ✓ Chất có khả năng làm mất/tắt hoạt tính các trạng thái kích thích của polyme khi bị bức xạ tử ngoại

- > Khối lượng phân tử tối ưu của chất ổn định quang khoảng 400 – 600
- ✓ Khối lượng phân tử quá lớn hoặc quá nhỏ sẽ làm giảm hiệu quả ổn định, chống oxy hóa quang của chúng
- ✓ Khối lượng phân tử quá lớn → giảm sự linh động và khả năng phân tán vào polyme
- ✓ Khối lượng phân tử quá nhỏ → giảm độ bền nhiệt

- Chất hấp thụ tia tử ngoại bảo vệ polyme là chất có khả năng hấp thụ năng lượng lớn của các tia tử ngoại và truyền năng lượng đó dưới dạng phát quang và lân quang với bước sóng dài hơn và tỏa nhiệt vô hại cho polyme

- Hoạt động của chất hấp thụ tia tử ngoại (A)



- ✓ A* có thể không phát quang mà truyền dưới dạng tỏa nhiệt
- ✓ Có thể q/t xảy ra vừa tỏa nhiệt, vừa phát quang ở tần số ánh sáng nhỏ hơn

55

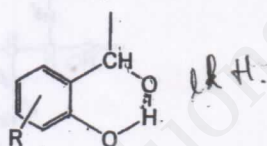
- Chất hấp thụ tia tử ngoại có thể làm tắt trạng thái kích thích của polyme theo cơ chế truyền năng lượng như sau:

- ✓ Truyền năng lượng giữa các phân tử: q/t xảy ra giữa đại phân tử polyme bị kích thích (chất cho) và chất ổn định quang (chất nhận) hoặc giữa chất nhạy quang (chất cho) và đại phân tử polyme bị kích thích (chất nhận)
- ✓ Truyền năng lượng nội phân tử: nhóm mang màu trong đại phân tử polyme bị kích thích (chất cho) và các đoạn khác trong đại phân tử polyme (chất nhận)

56

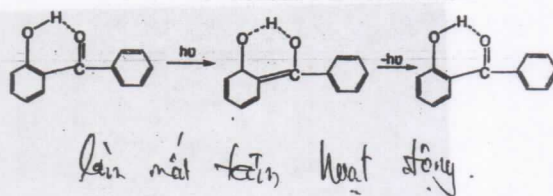
- Chất hấp thụ tia tử ngoại tiêu biểu:

- ✓ Các hợp chất trong phân tử có nhóm hydroxyl ở vị trí ortho so với nhóm mang màu gắn vào vòng thơm (để tạo thành lk hydro nội phân tử của vòng 6 cạnh)



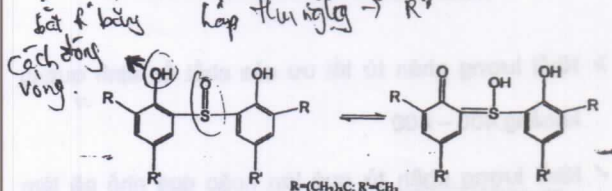
57

- ✓ Một số dẫn xuất benzophenon được s/d rất hiệu quả do trong phân tử có chứa nhóm o-hydroxyphenylketon:



58

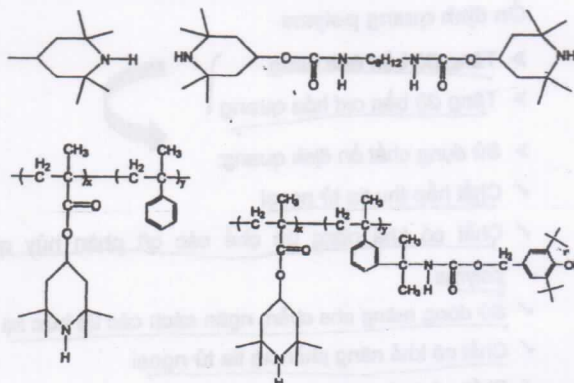
- ✓ Các dẫn xuất o-hydroxyphenylsulphoxit:



- ✓ Các chất hấp thụ tia tử ngoại chứa nitơ đang được sử dụng khá hiệu quả hiện nay: hydroxyphenyl benzotriazol, xanoacrylat, hydroxyphenyl triazin,...

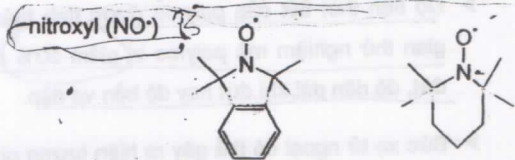
59

- ✓ Chất ổn định quang chứa amin:



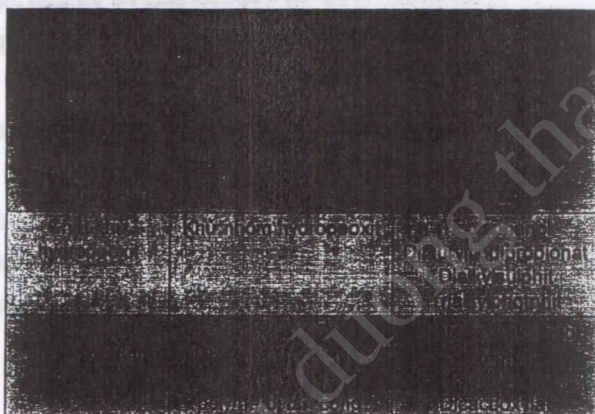
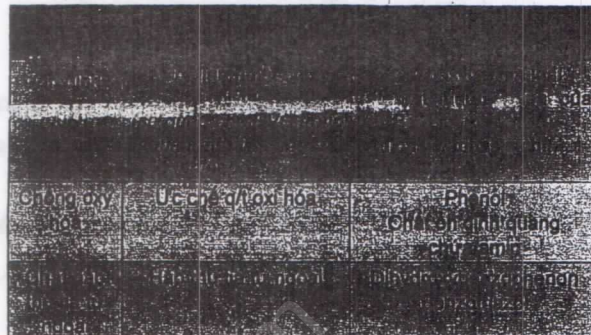
60

- ❖ Cơ chế hoạt động: nhóm 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidin
bị oxi hóa do pH với hydroperoxit tạo thành gốc tự do



- ❖ Gốc tự do nitroxyl ($\text{NO}^\cdot$) phản ứng với gốc tự do của polyme $\rightarrow$ amin alkoxi (NOR)
- ❖ Amin alkoxi (NOR) phản ứng với gốc tự do peroxit ($\text{ROO}^\cdot$) $\rightarrow$ gốc tự do nitroxyl mới $\rightarrow$

Các chất ổn định tiêu biểu của polyme



Nâng cao độ bền thời tiết của polyme

1. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền thời tiết của polyme

- ❖ Thời tiết là trạng thái của khí quyển ở một khu vực hay một địa điểm vào một thời điểm cụ thể, được đặc trưng bởi các trị số về nhiệt độ, độ ẩm, lượng mưa, năng lượng bức xạ mặt trời, gió,... → thời tiết có tính chất không ổn định, thay đổi bất thường

- ❖ Khí hậu: trạng thái của khí quyển ở một nơi nào đó được đặc trưng bởi trị số trung bình nhiều năm về nhiệt độ, độ ẩm, lượng mưa, lượng nước bốc hơi, năng lượng bức xạ mặt trời,... → có tính chất ổn định
- ❖ Sự suy giảm tính chất và độ bền của polyme khi sử dụng ngoài trời luôn chịu tác động của các yếu tố thời tiết khác nhau
- ❖ Yếu tố thời tiết chủ yếu: bức xạ tử ngoại, nhiệt độ, độ ẩm, oxy và ozon, vi sinh vật

1.1. Bức xạ từ ngoại:

- Là nguyên nhân đầu tiên gây phân hủy các polyme khi sử dụng chúng ngoài trời
- 3 loại phạm vi bước sóng ánh sáng tử ngoại
 - ✓ UV-A: 315-400 nm (95%)
 - ✓ UV-B: 280-315 nm (5%)
 - ✓ UV-C: 100-280 nm (không đến được bề mặt trái đất do ozon, oxy phân tử, hơi nước trong bầu khí quyển hấp thụ hoàn toàn)
- UV-B là các tia chủ yếu gây phân hủy quang và oxy hóa quang đối với polyme

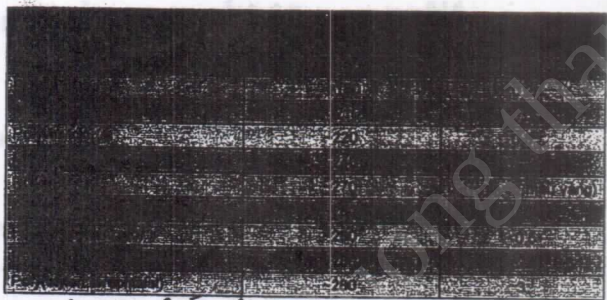
- Là nguyên nhân đầu tiên gây phân hủy các polyme khi sử dụng chúng ngoài trời
- 3 loại phạm vi bước sóng ánh sáng tử ngoại
- ✓ UV-A: 315-400 nm (95%)
- ✓ UV-B: 280-315 nm (5%)
- ✓ UV-C: 100-280 nm (không đến được bề mặt trái đất do ozon, oxi phân tử, hơi nước trong bầu khí quyển hấp thụ hoàn toàn)
- UV-B là các tia chủ yếu gây phân hủy quang và oxi hóa quang đối với polyme

67

- Phụ thuộc vào cấu tạo, cấu trúc của polyme mà mỗi polyme có bước sóng ánh sáng chủ yếu làm đứt mạch và độ bền thời tiết tương ứng.
- Độ bền thời tiết của polyme được tính toán theo thời gian thử nghiệm mà polyme bị giảm 50% độ bền kéo đứt, độ dẫn dài khi đứt hay độ bền va đập.
- Bức xạ tử ngoại có thể gây ra hiện tượng phản hóa bề mặt polyme, phai màu, mất màu, chuyển sang màu vàng, vàng nâu, màu nâu,..., suy giảm các tính chất cơ lý của polyme

68

Độ bền thời tiết và bước sóng ánh sáng làm đứt mạch phân tử polyme



Vùng quang hấp thụ mạnh → độ bền yếu
↓
sử dụng chủ yếu (lamin sơn) (trong nhà)

1.2. Nhiệt độ:

- Nhiệt độ không khí thấp làm polyme trở nên giòn, tăng modul đàn hồi, giảm độ dẫn dài khi đứt, và giảm độ bền va đập polyme.
- Nhiệt độ không khí cao gây suy giảm tính chất cơ lý do tăng tốc độ phân hủy polyme nói chung.
- Nhiệt độ không khí cao còn có khả năng thúc đẩy các quá trình phân hủy polyme do các yếu tố khác như phân hủy oxi hóa nhiệt, phân hủy oxi hóa quang, thủy phân, phân hủy do vi sinh vật,...

70

1.3. Độ ẩm:

- Việc sử dụng polyme ngoài trời, ẩm (hơi ẩm, hơi nước, nước mưa, sương, tuyết,...) có thể bị polyme hấp thụ.
- Một số polyme có khả năng hút ẩm mạnh như polyester, polyamit, polycarbonat, polyuretan,...
- Ẩm sẽ gây ra phản ứng thủy phân, làm đứt các liên kết trong điều kiện không có ánh sáng chiếu → làm giảm tính chất cơ lý và tính chất bề mặt của polyme
- Ẩm cũng có thể phản ứng với các chất phụ gia trong polyme như bột màu gây hiện tượng phản hóa, mưa gây rửa trôi các chất phụ gia ra khỏi polyme

71

- Nếu có tác động đồng thời của độ ẩm và bức xạ ánh sáng tử ngoại, quá trình thủy phân polyme xảy ra phức tạp hơn với tốc độ lớn hơn rất nhiều.
- Phản ứng thủy phân làm đứt mạch polyme cùng với sự tạo thành các nhóm mang màu hấp thụ mạnh bức xạ ánh sáng tử ngoại, đẩy nhanh quá trình oxi hóa quang polyme

72

1.4. Oxi và Ozon:

- Hầu hết polyme phản ứng chậm với tác động của oxi.
- Nếu đồng thời có tác động của bức xạ tử ngoại hoặc nhiệt độ không khí cao, oxi dễ dàng tấn công vào mạch polyme, đặc biệt các polyme chứa liên kết đôi trong phân tử.
- Quá trình phân hủy polyme bởi oxi và ozon làm giảm các tính chất cơ lý, độ bền nhiệt, độ bền dung môi, khả năng sử dụng,...

73

1.5. Vi sinh vật:

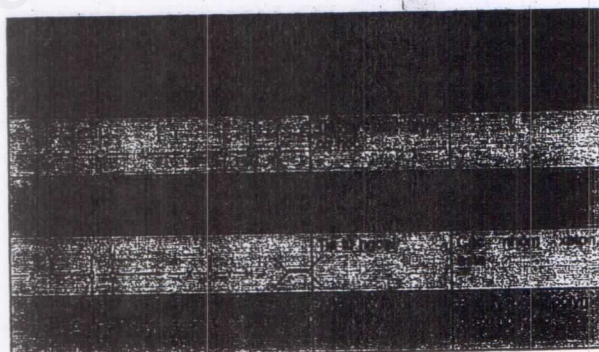
- Polyme (phụ gia hóa dẻo, chất bôi trơn, chất ổn định, chất chống oxy hóa,...) bị phân hủy bởi vi sinh vật trong điều kiện khí hậu nóng ẩm.
- Độ ẩm không khí là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới sự phát triển của nấm mốc (nước chiếm khoảng 90% khối lượng cơ thể nấm mốc, các phản ứng sinh hóa không thể thực hiện được nếu không có nước)
- Các chất phụ gia khuếch tán lên bề mặt vật liệu, thúc đẩy quá trình phát triển của vi sinh vật

74

- Tạo mẫu polyme không đồng đều, không bằng phẳng → tạo khả năng hút ẩm → điều kiện tốt cho nấm mốc phát triển
- Bụi bẩn, không khí bám vào mẫu → nấm mốc phát triển
- Quá trình phân hủy polyme bởi vi sinh vật làm vật liệu polyme bị mất màu, thay đổi hình thức bề mặt, giảm các tính chất và tăng độ giòn của vật liệu.

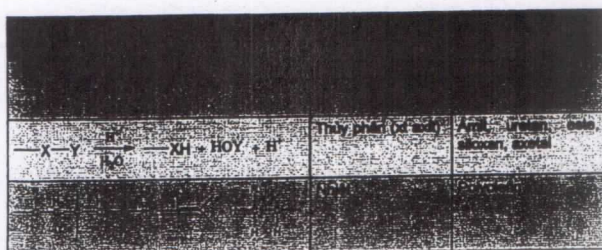
75

Các loại phản ứng đứt mạch phân tử polyme



76

Các loại phản ứng đứt mạch phân tử polyme



77

2. Nâng cao độ bền thời tiết của polyme

2.1. Sử dụng các chất phụ gia

- ❖ Chất chống oxy hóa
- ❖ Chất ổn định quang
- ❖ Chất hấp thụ tia tử ngoại
- ❖ Chất có khả năng làm tắt, làm mất hoạt tính các trạng thái kích thích của polyme
- ❖ Chất che chắn tia bức xạ
- ❖ Chất khử, phân hủy hydroperoxit

78

2.2. Biến tính polyme

- ❖ Thay đổi cấu trúc và biến tính polyme, biến đổi hóa học các nhóm kém bền, các nhóm hoạt động trong mạch polyme (hidro hóa các liên kết đôi,...)
- ❖ Phối hợp và trộn lẫn polyme có khả năng ổn định quang và bền thời tiết với một polyme kém ổn định quang và kém bền thời tiết
- ❖ Khâu mạch polyme đang được sử dụng khá phổ biến để tăng cường độ bền thời tiết và các tính chất polyme
- ❖ Đồng trùng hợp monome với các chất hấp thụ tia tử ngoại (vinyl-, allyl salixylat,...)

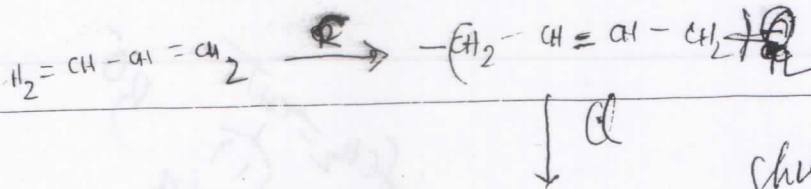
79

- ❖ Đồng trùng ngưng monome với các chất chống oxy hóa (hydroquinon, axit dicarboxylic,...)

2.3. Sử dụng màng sơn và vecni

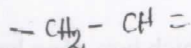
- ❖ Giải pháp khá hiệu quả để nâng cao độ bền thời tiết
- ❖ Tạo màng mỏng trên bề mặt polyme → che chắn tác động của bức xạ tử ngoại, phản xạ ánh sáng mặt trời, ngăn ngừa tác động của các yếu tố môi trường khác
- ❖ Các lớp phủ thường được sử dụng: polyvinylidenflorua (PVDF), polyvinylflorua (PVF), PU, TiO_2 – chống khả năng bám bụi bẩn và tự làm sạch

80



shihant

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên
Khoa Khoa học Vật liệu



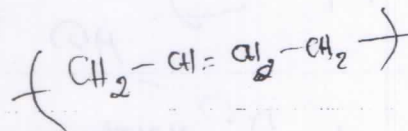
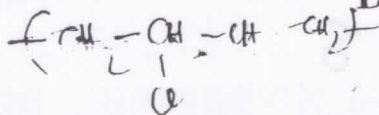
Đề thi môn Biến tính polymer

1/2013

Thời gian thi : 90 phút

Sinh viên được phép sử dụng tài liệu

Đề thi gồm 2 trang

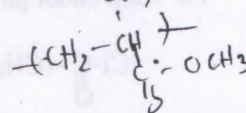


I/

I.1/ Hãy cho biết những điểm giống và khác nhau giữa elastomer và thermoplastic elastomer.

I.2/ Trình bày một phương pháp tổng hợp thermoplastic elastomer polybutadien - ghép - polymethylmethacrylat (PB - g - PMMA) mà trong đó sản phẩm phụ homopolymer chiếm một tỷ lệ không đáng kể.

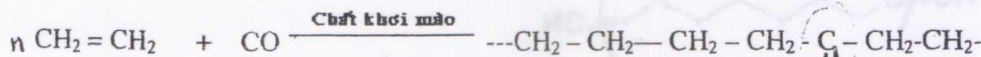
II/ Hãy cho biết các nhận xét sau đây hợp lý hay không, giải thích.



II.1/ Sự giảm cấp dưới tác dụng nhiệt độ của polymethylmethacrylat (PMMA) và polymethylacrylat (PMA) đều cùng sinh ra một lượng tương đương monomer.

II.2/ Nhựa alkyd điều chế từ monoglyceride của dầu lanh (thuộc loại dầu khô, có chỉ số iod > 120) và anhydrid phthalic (AP) có thể đông rắn, trong 1 thời gian ngắn, bằng peroxid ở nhiệt độ phòng (25°C).

III/ Các polyolefin như PE có trọng lượng phân tử lớn rất khó bị phân hủy bởi vi sinh vật trong tự nhiên so với oligomer của nó. G.Colin và đồng nghiệp (J. Appl. Polym. Sci., 26, 509, (1981)) đã tổng hợp copolymer A có nhóm ceton đan xen vào các phân đoạn PE ở mạch chính bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do monomer etylen và mono oxydcarbon (CO) :



Copolymer A

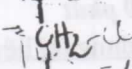
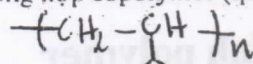
Copolymer A được đánh giá là một copolymer thân thiện với môi trường, hãy giải thích tại sao A lại được đánh giá như vậy.

IV/ Giải thích tại sao phản ứng cộng HCl vào cao su cis 1,4-polyisopren thường kèm theo phản ứng phụ là phản ứng vòng hóa ?



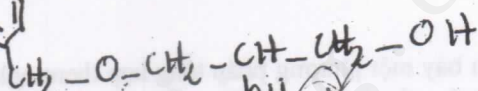
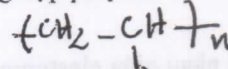
V/ Từ những hóa chất thích hợp, tổng hợp các polymer dưới đây :

V.1/ Tổng hợp copolymer (qua giai đoạn trung gian điều chế macromonomer) :

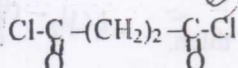


POE - block - PS

V.2/ Tổng hợp polymer :



VI/ Xem chuỗi phản ứng :



Clorur succinyl

+



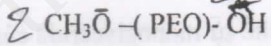
PCL hydroxyl terminated



M

M

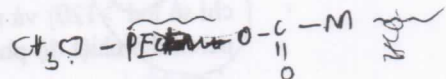
+



Monomethoxy poly(oxidetylen)



N



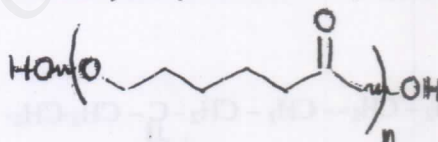
Biết rằng : tỷ lệ mol clorur succinyl / PCL hydroxyl terminated = 2,05 / 1

Và tỷ lệ mol M / CH₃O-(PEO)-OH = 1 / 2,05 .

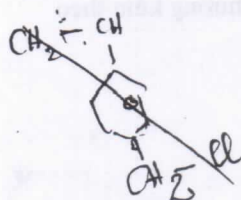
Hãy cho biết cấu trúc của M và N.

Ghi chú :

- PCL hydroxyl terminated : polycaprolacton có 2 nhóm -OH ở 2 đầu mạch



- Monomethoxy poly(oxidetylen) : polyoxid etylen có một đầu mạch là nhóm methoxy và đầu mạch còn lại chứa nhóm -OH
CH₃O - (CH₂-CH₂-O)_n - H



Đại học Quốc gia TpHCM
TRƯỜNG ĐH KHTN

Khoa Khoa học Vật liệu

ĐỀ THI KẾT THÚC HỌC PHẦN

Học kỳ: 1

Năm học: 2014-2015

Môn thi:

Biến tính polymer

Mã môn học:

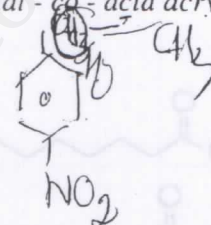
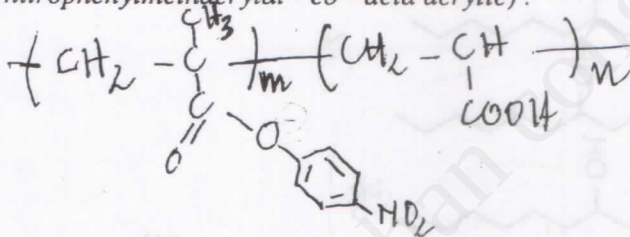
Thời gian làm bài: 90 phút

(Thí sinh ĐƯỢC sử dụng tài liệu)

Đề thi gồm 3 trang

I/ So sánh vận tốc thủy phân trong môi trường baz (OH^-) của acetat *p*-nitrophenyl và của copolymer: poly(*p*-nitrophenylmethacrylat - co - acid acrylic).
Giải thích.

poly(*p*-nitrophenylmethacrylat - co - acid acrylic):



II/ Phản ứng epoxy hóa poly (*cis* 1,4-isopren) và poly (1,4-butadien) bằng peracid benzoic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$) được tiến hành trong dung môi toluen và ở nhiệt độ 5⁰ C .

II.1/ Hãy giải thích lý do phải thực hiện phản ứng ở nhiệt độ nói trên ?

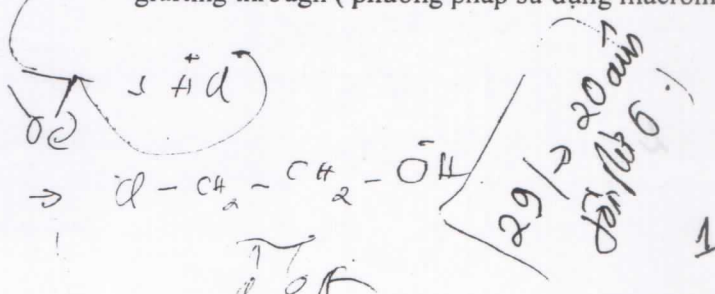
II.2/ Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất của phản ứng epoxy hóa của poly (*cis* 1,4-isopren) lớn hơn của poly (1,4-butadien) trong cùng 1 điều kiện thí nghiệm.
Giải thích .

III/ Hãy trình bày vai trò ổn định nhiệt đối với PVC của các chất sau đây :

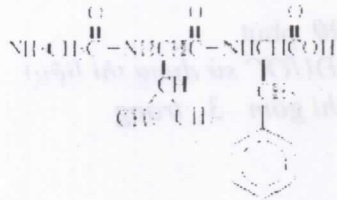
III.1/ Dibutyl Tin maleat (DBTM) ✓

III.2/ Dầu đậu nành epoxy hóa (ESO) ✓

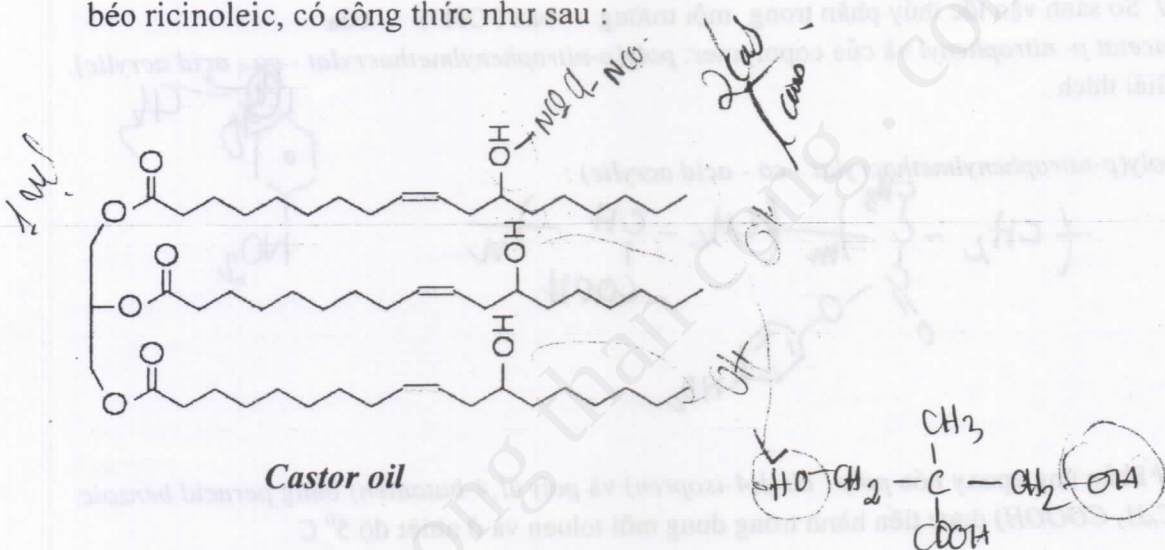
IV/ Đề nghị phương pháp tổng hợp copolymer ghép polystyrene - g - PEO bằng phương pháp grafting through (phương pháp sử dụng macromonomer).



V/ R. B. Merrifield đã chứng minh có thể sử dụng chất mang polymer polystyren biến tính để từ đó tổng hợp polypeptid theo một trật tự cấu trúc nhất định. Hãy sử dụng phương pháp của Merrifield để tổng hợp một polypeptid có cấu trúc glycylvalylphenylalanine (Gly-Val-Phe)

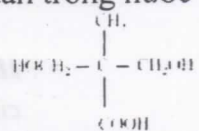


VII/ Dầu thầu dầu (castor oil), là một dầu thuộc loại không khô chứa ~ 90% acid béo ricinoleic, có công thức như sau :

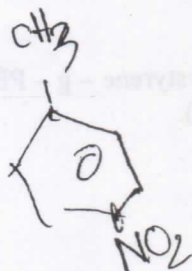


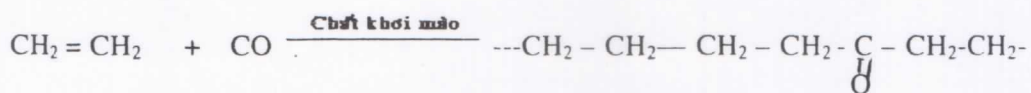
Hãy đề nghị một qui trình tổng hợp polyurethan (PU) phân tán trong nước

từ dầu thầu dầu, 4,4'-diphenylmetan diisocyanat (MDI), triethylamin.



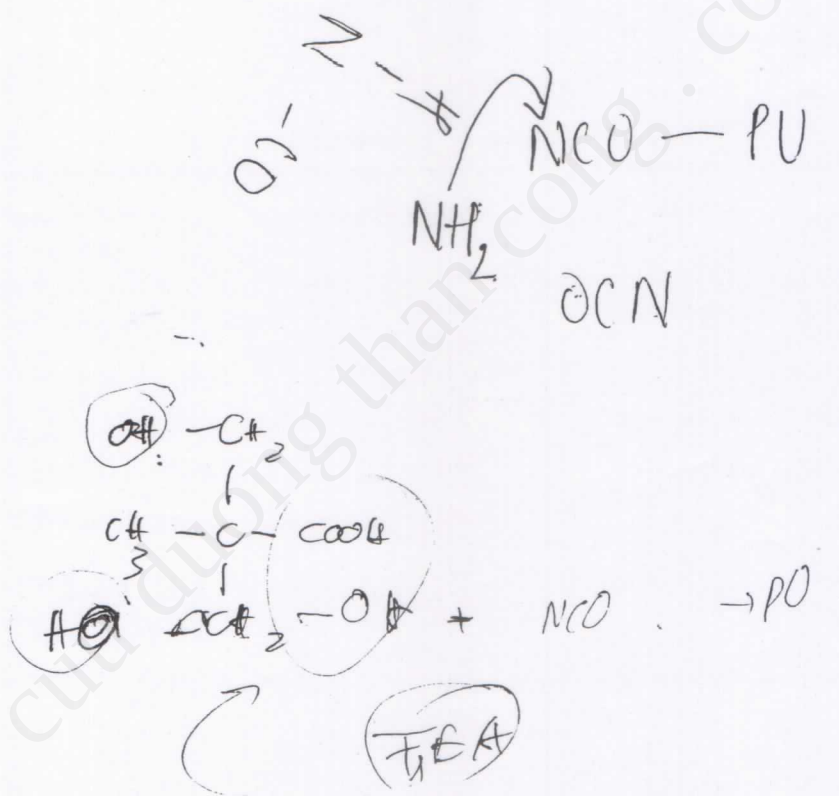
VII/ Các polyolefin như PE có trọng lượng phân tử lớn rất khó bị phân hủy bởi vi sinh vật trong tự nhiên so với oligomer của nó. G.Colin và đồng nghiệp (*J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 509, (1990)) đã tổng hợp copolymer A có nhóm ceton đan xen vào các phân đoạn PE ở mạch chính bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do monomer etylen và mono oxydcarbon (CO) :

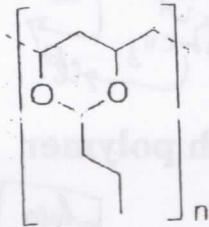




Copolymer A

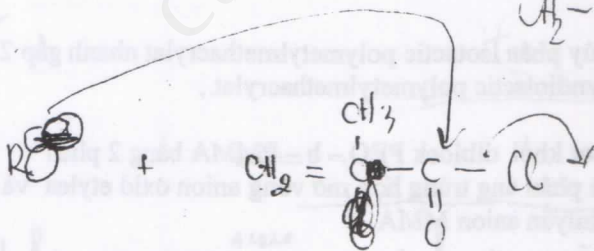
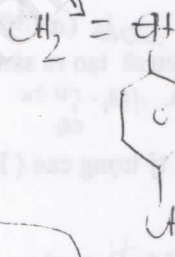
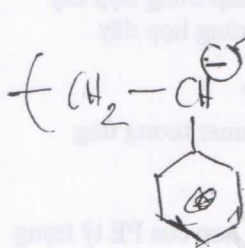
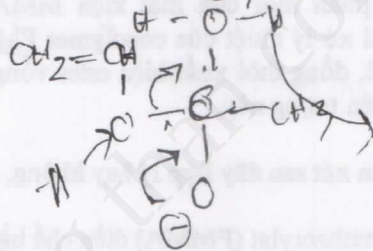
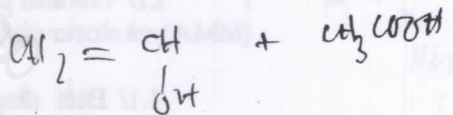
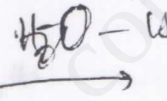
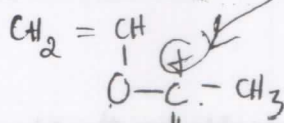
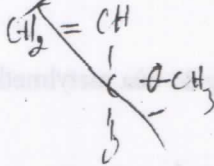
Copolymer A được đánh giá là một copolymer *thân thiện với môi trường*, hãy giải thích tại sao A lại được đánh giá như vậy.

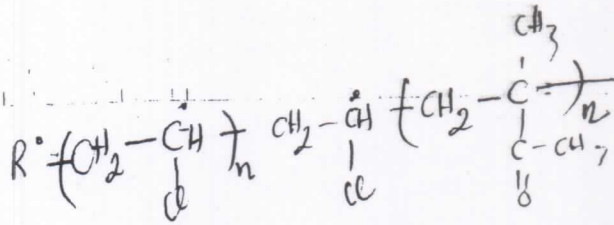




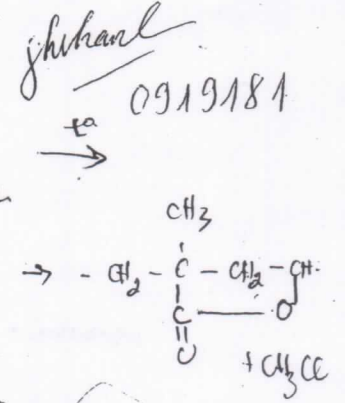
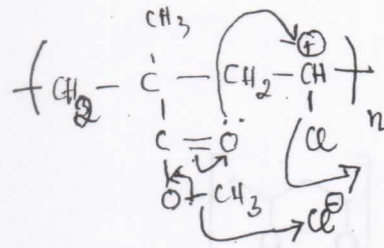
IV/ Hãy trình bày một phương pháp tổng hợp sơn phân tán trong nước (waterborn resins) trên cơ sở nhựa alkyd

(1.17)





Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên
Khoa Khoa Học Vật Liệu



Đề thi môn Biến tính polymer

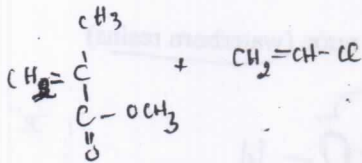
29/12/2011

Thời gian thi : 90 phút

Sinh viên được sử dụng tài liệu

Đề thi gồm 2 trang

chưa



I/

I.1/ Viết sản phẩm của phản ứng đồng trùng hợp gốc tự do của metylmethacrylat (MMA) và clorur vinyl (VC). 6/2008.

I.1/ Biết rằng phân mol của mắt xích MMA trong cấu trúc của sản phẩm copolymer là 0,903. Khi xử lý nhiệt của copolymer PMMA-PVC, thực nghiệm cho thấy có sự giải phóng CH₃Cl, đồng thời xuất hiện ester vòng trong cấu trúc copolymer. Hãy giải thích cơ chế của hiện tượng này.

II/ Hãy cho biết các nhận xét sau đây hợp lý hay không, giải thích.

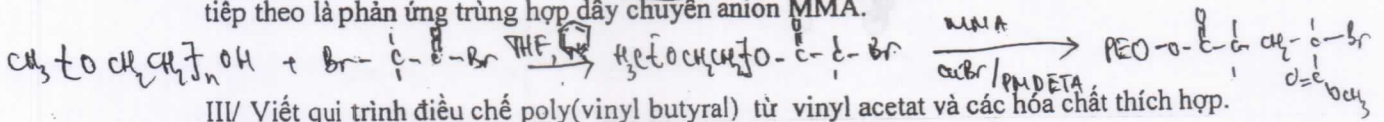
§ II.1/ Polymethylmethacrylat (PMMA) điều chế bằng phương pháp trùng hợp dây chuyền gốc tự do bền nhiệt hơn PMMA điều chế bằng phương pháp trùng hợp dây chuyền anion.

đ II.2/ Sự nhiệt phân của polyisobuten sẽ tạo ra sản phẩm monomer tương ứng nhiều hơn sự nhiệt phân của polypropylen.

§ II.3/ Sự giảm cấp oxid hóa của PE tỷ trọng cao (PEhd) nhanh hơn của PE tỷ trọng thấp (PEld). (HD PE K TN HAD)

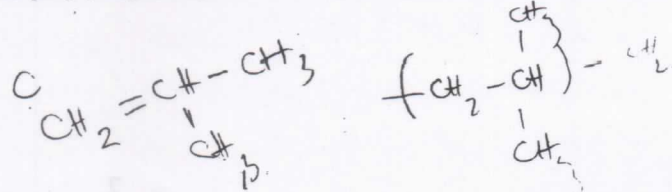
§ II.4/ Vận tốc của phản ứng thủy phân isotactic polymethylmethacrylat nhanh gấp 2 lần vận tốc của phản ứng thủy phân syndiotactic polymethylmethacrylat.

II.5/ Có thể tổng hợp copolymer khối diblock PEO - b - PMMA bằng 2 phản ứng liên tiếp, với phản ứng đầu tiên là phản ứng trùng hợp mở vòng anion oxid etylen và tiếp theo là phản ứng trùng hợp dây chuyền anion MMA.



III/ Viết qui trình điều chế poly(vinyl butyral) từ vinyl acetat và các hóa chất thích hợp.

41 pt

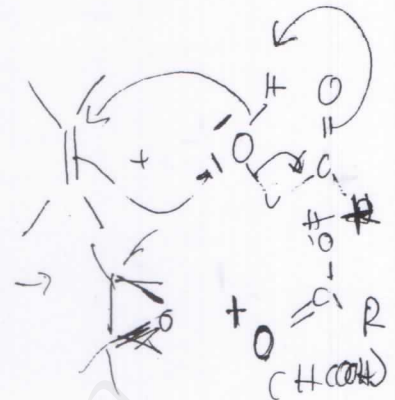


Trường Đại học Khoa học
Khoa Khoa học Vật liệu

ĐỀ KIỂM TRA
11/2013

Môn Biến tính polymer

Thời gian kiểm tra : 45 phút



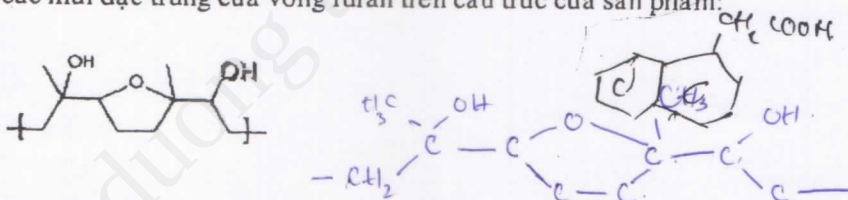
I. Cao su lỏng epoxy (ELNR – Epoxidized Liquid Natural Rubber) được điều chế từ latex cao su thiên nhiên (NR) qua hai giai đoạn;

Giai đoạn 1: điều chế cao su lỏng (LNR) bằng hệ phenylhydrazin/O₂

Giai đoạn 2: epoxy hóa in-situ cao su lỏng (ELNR)

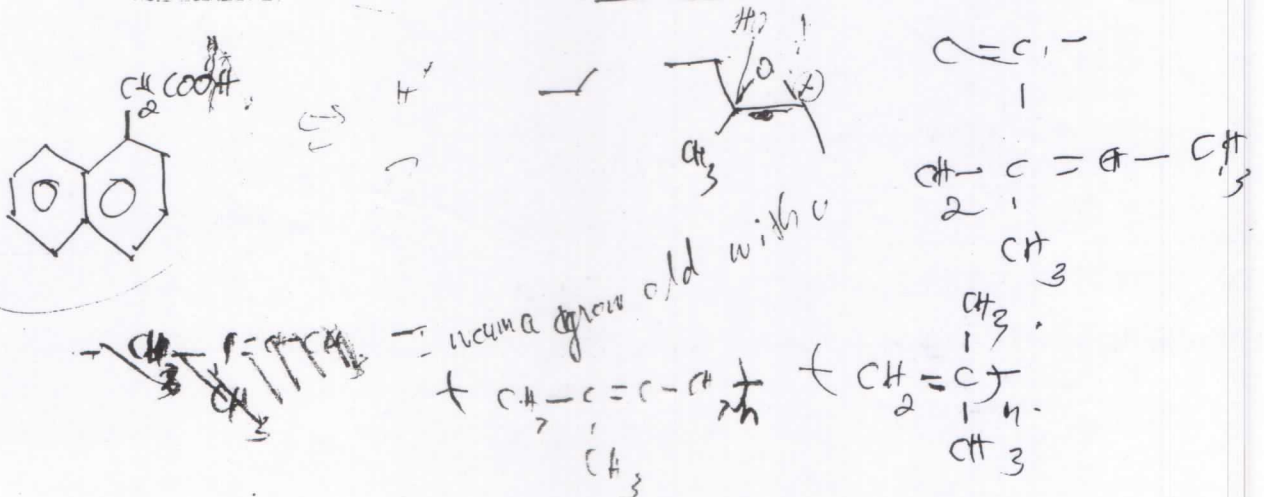
I.1. Hãy trình bày quy trình tổng hợp của giai đoạn 2 (cho biết cụ thể các hóa chất sử dụng và công dụng của các hóa chất này).

I.2. Với sản phẩm ELNR có % epoxy hóa khoảng 50%; phổ IR, NMR ¹H cho thấy: ngoài những mũi đặc trưng của vòng oxiran (epoxy) còn có sự xuất hiện các mũi đặc trưng của vòng furan trên cấu trúc của sản phẩm:



Sự xuất hiện vòng furan hoàn toàn không có khi ELNR được điều chế với hàm lượng epoxy hóa thấp (dưới 15 %). Hãy giải thích sự xuất hiện của các mắc xích chứa vòng furan trên mạch đại phân tử của ELNR-50. ~

II. Trình bày một phương pháp gắn chất có hoạt tính kích thích tăng trưởng thực vật acid α - naphthyl acetic (NAA) trên giá mang polyisopren



Trường Đại học Khoa học
Khoa Khoa học Vật lý

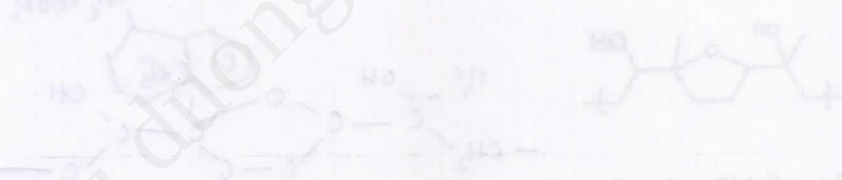
Môn Biến tính polymer Thời gian làm bài: 45 phút

ĐỀ THI

I. Cao su lỏng (ELNR) - Epoxidized Liquid Natural Rubber được điều chế từ
cao su thiên nhiên (NR) qua hai giai đoạn:
Giai đoạn I: điều chế cao su lỏng (ELNR) bằng hệ phenylglyoxal (A)
Giai đoạn II: epoxyl hóa cao su lỏng (ELNR)

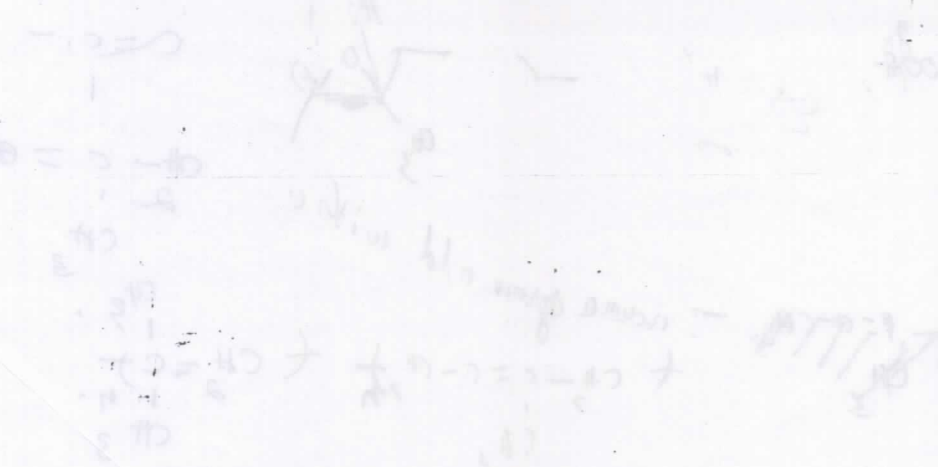
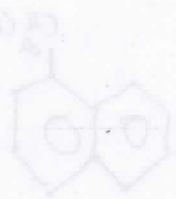
I.1. Hãy trình bày quy trình tổng hợp của giai đoạn I (cho biết cụ thể các chất
và điều kiện phản ứng của các chất này).

I.2. Với sản phẩm ELNR có 2 epoxide (EPI) và 2 epoxide (EPI) thì ELNR có các
đặc tính: chống nước, chống dầu (oil resistant), độ bền cơ học cao, độ bền
các môi trường của vòng thơm như các chất khác.



Để xuất hiện vòng thơm hoàn toàn không có khi ELNR được điều chế với hàm
lượng epoxyl hóa thấp (dưới 15%). Hãy giải thích sự xuất hiện của các vòng thơm
trong sản phẩm mạch dài của ELNR.

II. Trình bày một phương pháp gắn chất vô cơ lên biến tính bằng cách thực hiện
với acid 4-vinyl benzoic (VBA) trên hệ mạng polymer.



Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Khoa Hóa – Khoa học Vật Liệu

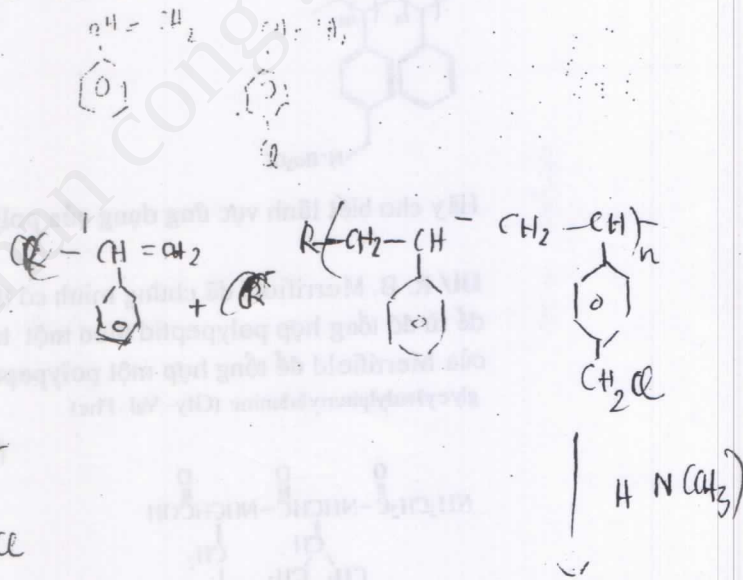
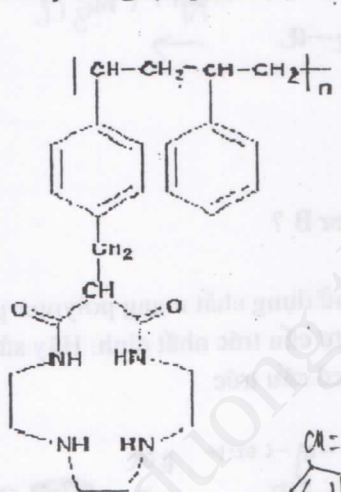
Đề thi: BIẾN TÍNH POLYMER

Ngày thi 6/1/2009

Thời gian thi : 90 phút

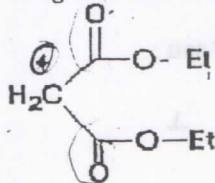
Thí sinh được phép sử dụng tài liệu

I/ Hãy đề nghị 1 phương pháp tổng hợp polymer A có cấu trúc như sau :

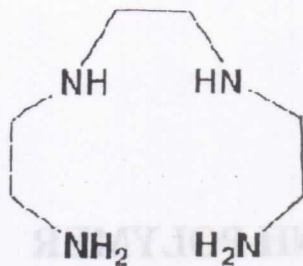


từ styrene, p-cloromethylstyren, diethylmalonat, trietylen tetramin .

Công thức của diethylmalonat :

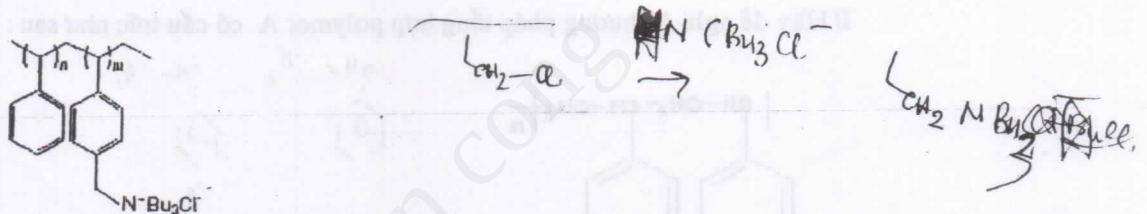


Công thức của trietylen tetramin :



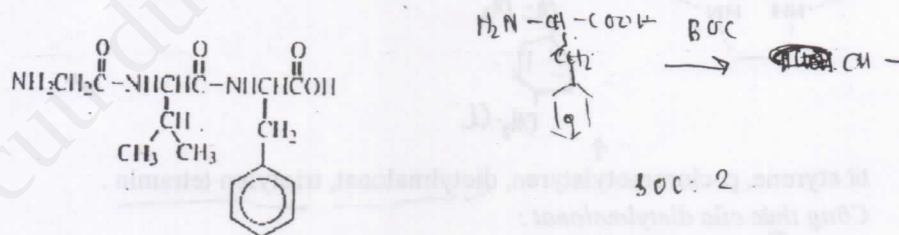
Hãy cho biết lĩnh vực ứng dụng của polymer A ?

II/ Hãy đề nghị 2 phương pháp có thể tiến hành để tổng hợp polymer B có cấu trúc như sau :

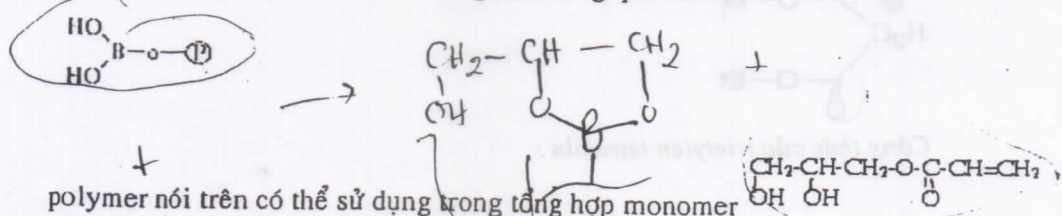


Hãy cho biết lĩnh vực ứng dụng của polymer B ?

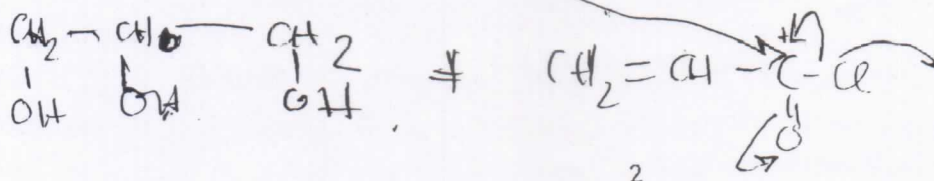
III/ R. B. Merrifield đã chứng minh có thể sử dụng chất mang polymer polystyren biến tính để từ đó tổng hợp polypeptid theo một trật tự cấu trúc nhất định. Hãy sử dụng phương pháp của Merrifield để tổng hợp một polypeptid có cấu trúc glycylvalylphenylalanine (Gly·Val·Phe)



I.V/ Poly(acid p-styrylboric) có công thức tổng quát như sau :



polymer nói trên có thể sử dụng trong tổng hợp monomer



in the first part this is glycerol with CH₂OH-COOH. Poly(ethyl p-styrenesulfonate) is not
 a strong acid, it is a weak acid. It is a weak acid because it is a sulfonate salt.
 and then Y

W. T. K. is a strong acid, it is a strong acid because it is a sulfonate salt.
 Hydroxyethyl styrene (monomer) is a strong acid, it is a strong acid because it is a sulfonate salt.
 and then Y

Ed. This is a strong acid, it is a strong acid because it is a sulfonate salt.
 and then Y

Hydroxyethyl styrene (monomer) is a strong acid, it is a strong acid because it is a sulfonate salt.
 and then Y

V.1) This is a strong acid, it is a strong acid because it is a sulfonate salt.
 and then Y

V.2) This is a strong acid, it is a strong acid because it is a sulfonate salt.
 and then Y

V.3) This is a strong acid, it is a strong acid because it is a sulfonate salt.
 and then Y

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Khoa Khoa Học Vật Liệu

Đề thi Biến tính Polymer

10/06/2013

Thời gian thi : 90 phút

Thí sinh được phép sử dụng tài liệu

Đề thi gồm 2 trang

(1.8) → Sắp xếp
I/ Phản ứng epoxy hóa cao su latex tự nhiên (*Latex* : hạt cao su phân tán trong môi trường nước) thường được tiến hành bằng phương pháp in-situ (sử dụng hệ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCOOH}$) với nhiệt độ phản ứng là 60°C . Chỉ số epoxy của sản phẩm phụ thuộc vào hàm lượng $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCOOH}$ sử dụng.

I.1/ Hãy cho biết những ưu và nhược điểm khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ nói trên so với phương pháp epoxy hóa sử dụng peracid benzoic (được thực hiện trong dung môi toluene, ở nhiệt độ 5°C)? $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$

I.2/ Với sản phẩm cao su epoxy (ENR) có % epoxy hóa là 15 % (ENR15), hãy cho biết các phản ứng phụ trên vòng oxiran có thể xảy ra trong quá trình điều chế bằng phương pháp in-situ ?

I.3/ Với sản phẩm ENR có % epoxy hóa lớn hơn 50 %, sự nhận danh sản phẩm bằng phổ IR, RMN^1H và RMN^{13}C cho thấy, ngoài những mũi đặc trưng của vòng oxiran, còn có sự xuất hiện các mũi đặc trưng của vòng furan



Hãy cho biết nguyên nhân và cơ chế của sự xuất hiện của các mắc xích chứa vòng furan trên mạch đại phân tử của sản phẩm ?

(*Journal of Polymer Science; Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 26, 637-651 (1988))

709
II/ Trình bày một phương pháp gắn chất có hoạt tính kích thích tăng trưởng thực vật acid α -naphthyl acetic (NAA) trên giá mang polymer polyisopren.

III/

III.1/ Nêu những khác biệt giữa elastomer và elastomer-thermoplastic ? ví dụ minh họa ?

III.2/ Trình bày phương pháp tổng hợp copolymer ghép : cao su tự nhiên - g - Polystyren thông qua quá trình đồng trùng hợp ghép khơi mào bằng gốc tự do ?

III.3/ Trình bày phương pháp ghép "from" để từ đó điều chế copolymer ghép Cao su tự nhiên - g - Polystyren thông qua tác nhân khơi mào quang hóa iniferter N,N-dialkyldithiocarbamate.

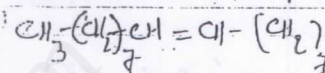
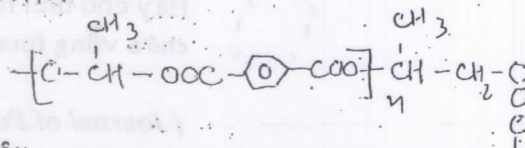
III.4/ Nêu những điểm thuận lợi và bất lợi trong 2 phương pháp tổng hợp cao su tự nhiên - g - Polystyren trong câu V.2 và V.3 ?

Đề thi môn Biến tính polymer

6/2008

Thời gian thi : 90 phút

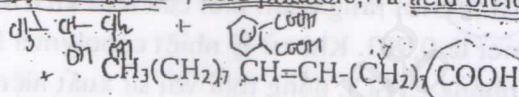
Sinh viên được phép sử dụng tài liệu



I. Hãy cho biết những phản ứng khâu mạng không gian có thể áp dụng cho các polymer sau đây (nêu rõ tác chất sử dụng và cơ chế khâu mạng) :

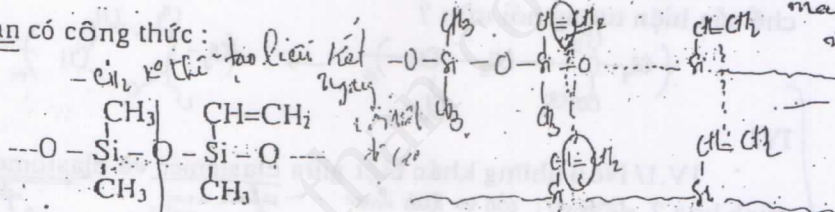
I.1/ Polyester tổng hợp từ propylene glycol , acid phthalic, và acid oleic

Công thức của acid oleic :

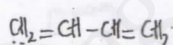


Có 1 nhóm chức axit
mạch nên nó kết
mạch

I.2/ Polysiloxan có công thức :



I.3/ Poly 1,4-Butadien

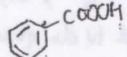


hệ liên hợp
liên hợp

IV/ Phản ứng epoxy hóa cao su latex tự nhiên (Latex : hạt cao su phân tán trong môi trường nước) thường được tiến hành bằng phương pháp in-situ (sử dụng hệ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCOOH}$) với nhiệt độ phản ứng là 60°C .

Chỉ số epoxy của sản phẩm phụ thuộc vào hàm lượng $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCOOH}$ sử dụng.

II.1/ Hãy cho biết những ưu và nhược điểm khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ nổi trên so với phương pháp epoxy hóa sử dụng peracid benzoic (được thực hiện trong dung môi toluene, ở nhiệt độ 5°C)?

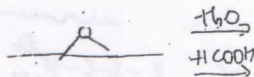


II.2/ Hãy thử đề nghị, trình tự của quy trình điều chế cao su tự nhiên epoxy từ cao su latex bằng phương pháp in-situ ?

II.3/ Với sản phẩm cao su epoxy (ENR) có % epoxy hóa là 15 %

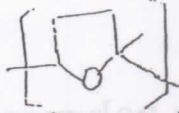
(ENR15) , hãy cho biết các phản ứng phụ trên vòng oxiran có thể xảy ra

trong quá trình điều chế bằng phương pháp in-situ ?



phản ứng này...
trung của vòng oxiran, còn có sự xuất hiện các mũi đặc trưng của vòng

furan

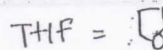
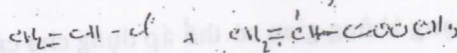


Hãy cho biết nguyên nhân và cơ chế của sự xuất hiện của các mũi xích chứa vòng furan trên mạch đại phân tử của sản phẩm?

(Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry, Vol. 26, 637-6. (1988))

Sách hướng dẫn

(III)



III.1/ Viết sản phẩm của phản ứng đồng trùng hợp gốc tự do của metylmethacrylat (MMA) và clorur vinyl?

III.2/ Biết rằng phân mol của mắt xích MMA trong cấu trúc của sản phẩm copolymer là 0,903. Khi xử lý nhiệt copolymer PMMA-PVC; thực nghiệm cho thấy sự giải phóng CH_2Cl , đồng thời với sự xuất hiện cấu trúc ester vòng. Hãy giải thích chế của hiện tượng nói trên?



IV/

IV.1/ Nêu những khác biệt giữa elastomer và elastomer-thermoplastic? ví dụ minh họa? elastomer: cao su lưu hóa

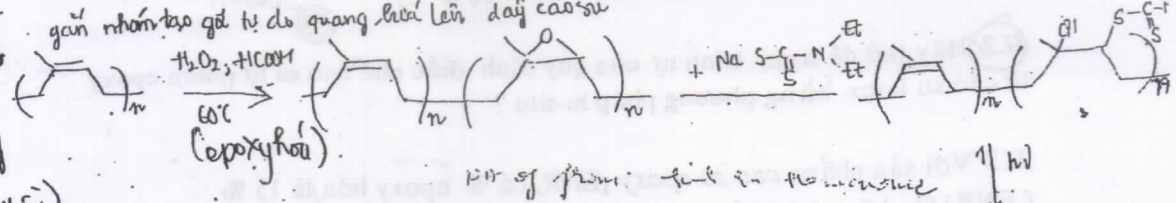
IV.2/ Trình bày phương pháp tổng hợp copolymer ghép: cao su tự nhiên - Polystyren thông qua quá trình đồng trùng hợp ghép khơi mào bằng gốc tự do?

IV.3/ Trình bày phương pháp ghép "from" để từ đó điều chế copolymer ghép

Cao su tự nhiên - g - Polystyren thông qua tác nhân khơi mào quang hóa iniferter N,N-dialkyldithiocarbamate.

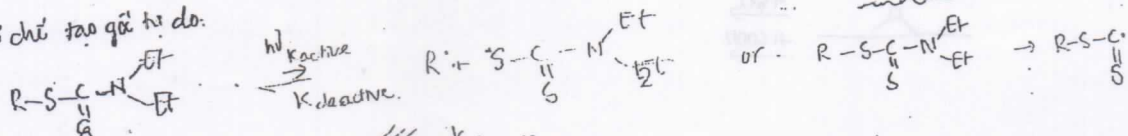
IV.4/ Nêu những điểm thuận lợi và bất lợi trong 2 phương pháp tổng hợp cao su tự nhiên - g - Polystyren trong câu IV.2 và IV.3? tổ chức đảm (giải thích).

IV.3



thông 17 (gặt hái)

Cơ chế tạo gốc tự do.



IV.4. So sánh 2 và 3

nhất tạo gốc tự do

Đề thi Biến tính Polymer

12/11/2001

Thời gian thi : 100 phút

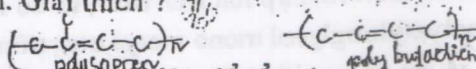
Thí sinh được phép sử dụng tài liệu

III/ Phản ứng epoxy hóa poly (cis-1,4-isopren) và poly (1,4-butadien) bằng peracid benzoic (C_6H_5COOOH) được tiến hành trong dung môi toluen và ở nhiệt độ $5^\circ C$.

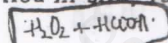
bài về vòng epoxy, từ xảy ra phản ứng

I.1/ Hãy giải thích lý do phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ nói trên ?

I.2/ Kết quả thực nghiệm cho thấy độ chuyển hóa của phản ứng epoxy hóa của poly (cis-1,4-isopren) lớn hơn của poly (1,4-butadien) trong cùng 1 điều kiện thí nghiệm. Giải thích ?

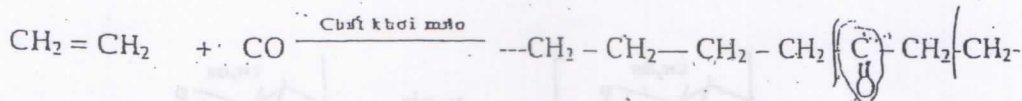


I.3/ Trong công nghiệp, để tổng hợp cao su epoxy hóa (Epoxydized Natural Rubber – ENR), người ta thường sử dụng phương pháp epoxy hóa in-situ cao su tự nhiên ở dạng latex (cao su cis-1,4 polyisopren phân tán trong môi trường nước) và ở nhiệt độ $60^\circ C$. Hãy cho biết các tác nhân epoxy hóa sử dụng trong phương pháp epoxy hóa in-situ và các phản ứng xảy ra trong quá trình này ?



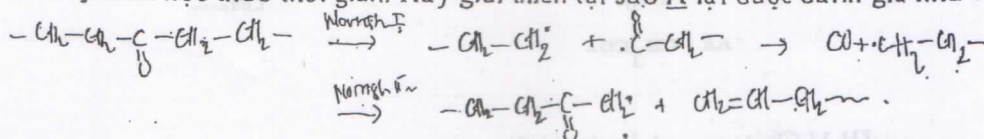
I.4/ Phân tích những ưu và nhược điểm của phương pháp epoxy hóa in-situ trong việc tổng hợp ENR trong hệ latex. (0' v') hq 1

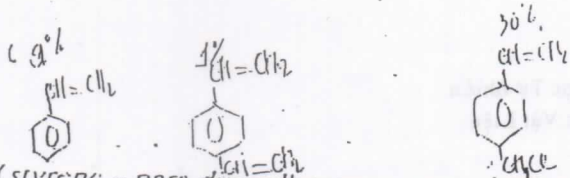
IV/ Các polyolefin như PE có trọng lượng phân tử lớn rất khó bị phân hủy bởi vi sinh vật trong tự nhiên so với oligomer của nó. G. Colin và đồng nghiệp (*J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 509, (1990)) đã tổng hợp copolymer A có nhóm ceton đan xen vào các phân đoạn PE ở mạch chính bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do monomer etylen và mono oxydcarbon (CO) :



Copolymer A

Copolymer A được đánh giá là một copolymer thân thiện với môi trường, có khả năng phân hủy sinh học theo thời gian. Hãy giải thích tại sao A lại được đánh giá như vậy ?





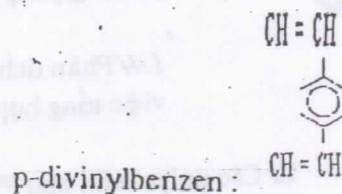
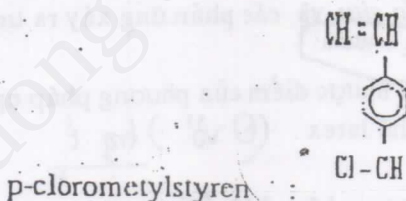
III/ Copolymer (styrene - para divinylbenzen - para chlorometyl styren) được điều chế từ monomer tương ứng, trong đó p-divinyl benzen chiếm 1% mol phần, p-chlorostyren chỉ 30% mol phần.
có khối lượng $\Rightarrow$ không tan.

III.1/ Copolymer tạo thành có thể hòa tan được trong các dung môi thông dụng (như THF hay toluene) của polystyren hay không? giải thích? hãy viết cấu trúc của copolymer.

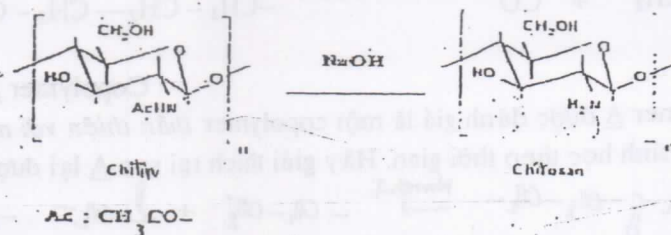
III.2/ Copolymer được cho phản ứng với polyetylen glycol monometyl eter (M = 560 g/mol) trong môi trường baz (phản ứng thuộc loại phản ứng thế thân hạch Williamson $RO^- + R'X$). Hãy viết cơ chế của phản ứng nói trên và cấu trúc của sản phẩm.

III.3/ Một trong những phương pháp hoạt hóa tác nhân thân hạch alcolat (RO^- dùng eter crown (eter vòng) hoặc polyetylen glycol; các tác nhân này sẽ tạo phức với cation kim loại (M^{+}), và làm tách rời cặp ion $RO^- M^{+}$, từ đó làm tăng tính thân hạch alcolat. Với việc cố định polyetylen glycol mono methyl eter trên giá mang polymer, hãy biết những lợi ích của sản phẩm trong việc hoạt hóa tác nhân thân hạch trong phản ứng Williamson.

polyetylen glycol mono methyl eter : $CH_3-(CH_2CH_2O)_n-H$



IV/ Chitosan được điều chế từ Chitin thông qua phản ứng deacetyl hóa trong môi trường NaOH. Cấu trúc của đơn vị mắt xích Chitosan (*D*-glucosamin) có các nhóm -OH ở C₃ và C₆, và nhóm -NH₂ ở vị trí C₂.



IV.1/ Chitosan phản ứng với monocloroacetat Na ($ClCH_2COO^- Na^+$) ở điều kiện thể, ở nhiệt độ 60°C, trong môi trường NaOH, và trong thời gian 6 giờ, sẽ tạo thành s.

Đề thi Biên tinh polymer

Ngày 16/1/2006

Thời gian thi : 90 phút

Sinh viên được phép sử dụng tài liệu

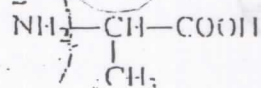
I/

1.1) Copolymer Styrene-divinylbenzen được đồng trùng hợp với hàm lượng monomer divinylbenzen là 2%. Hãy cho biết vai trò của divinylbenzen trong copolymer? Copolymer này sẽ có những tính chất gì khác biệt so với polystyren?

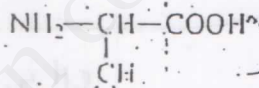
1-2% DVB sẽ tạo mạng lưới liên kết chéo giữa các chuỗi polystyren.

1.2) Copolymer nói trên được cho phản ứng với chloroethyl methyl ether ($\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) với sự hiện diện của SnCl_4 . Hãy viết cấu trúc sản phẩm?

1.3) Xem 2 amino acid:



Alanin

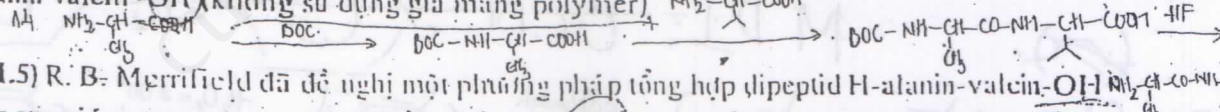


Valcin

Hãy cho biết những sản phẩm dipeptid có thể có khi thực hiện phản ứng trùng ngưng hai amino acid nói trên?

1.4) Đề nghị phương pháp điều chế thông qua tác nhân BOC : 2-(t-butoxy carbonyl oxyl mido)-2-phenylacetoneitril mà từ đó có thể thu được sản phẩm dipeptid:

H-alanin-valcin-OH (không sử dụng giá mang polymer)

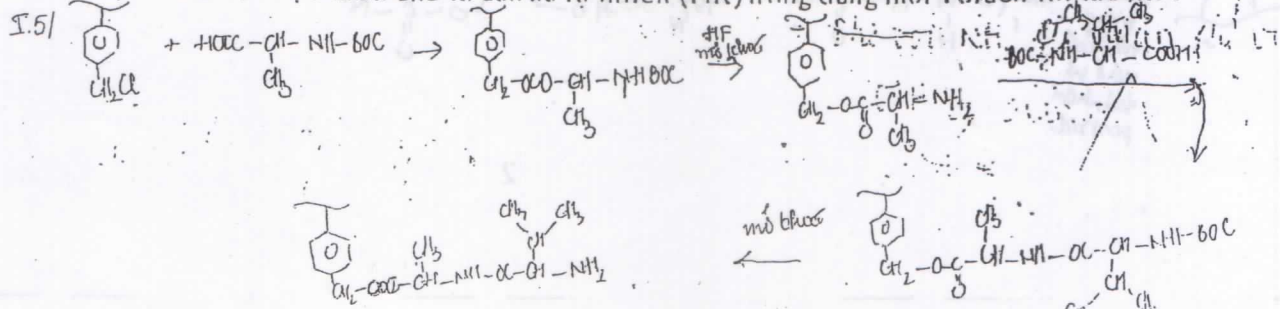


1.5) R. B. Merrifield đã đề nghị một phương pháp tổng hợp dipeptid H-alanin-valcin-OH thông qua giá mang polymer được điều chế từ các 1.2. Hãy viết các giai đoạn của phản ứng mà đó Merrifield đã thu được dipeptid? Hãy cho biết ưu điểm của phương pháp này so với phương pháp tổng hợp dipeptid không dùng giá mang?

+ Bảo vệ nhóm NH_2 của Valcin = F
+ Bảo vệ nhóm COOH của Alanin = Ph
+ Liên kết = cách + CF_3COCH_2

Cao su lỏng có nhóm chức OH cuối mạch (Hydroxyl Terminated Liquid Natural Rubber-HTLNR) được điều chế từ cao su tự nhiên (NR) trong dung môi Toluene với tác chất

1.5)ubber-HTLNR) được điều chế từ cao su tự nhiên (NR) trong dung môi Toluene với tác chất



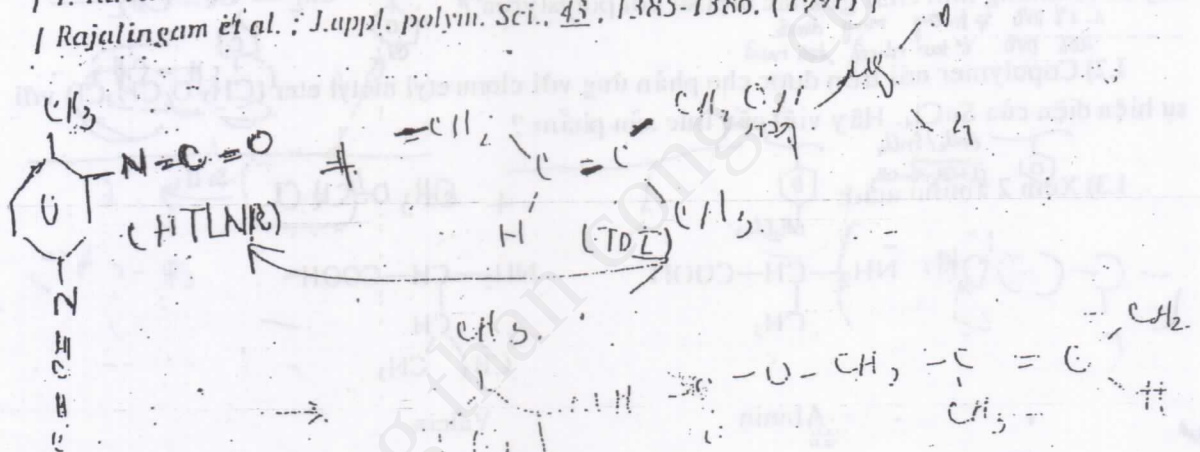
H_2O_2 / nước / UV. → Hàu được HTLNR M =
polymer search!

II.1) Hãy cho biết cơ chế phản ứng tạo thành HTLNR và cấu trúc của sản phẩm HTL

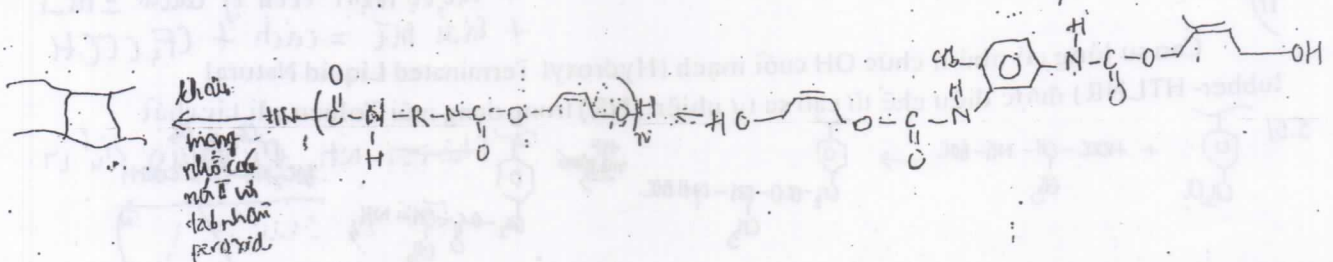
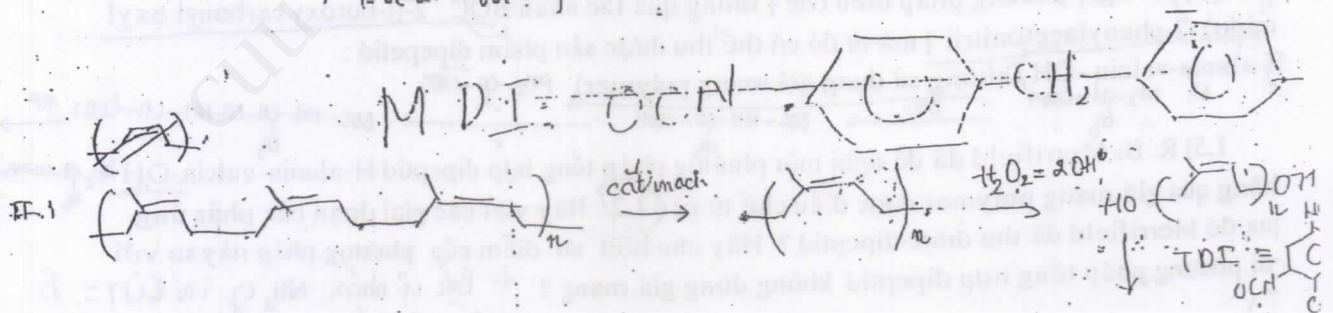
II.2) HTLNR được cho phản ứng với 2,4-Toluendiisocyanat (TDI) hoặc Hexametylen diisocyanat (HMDI) ở $65^\circ C$ với sự hiện diện của xúc tác dilaurat dibutyl Sn. Hãy cho biết
trúc của sản phẩm thu được?

II.3) Sản phẩm của phản ứng giữa HTLNR và TDI có lực kéo đứt và độ bền nhiệt các
sản phẩm của phản ứng giữa HTLNR và HMDI. Giải thích hiện tượng này? chất do HT
kể ra mang qn

[T. Ravindran et al.; J. appl. polym. Sci., 35, 1227-1239. (1988)]
[Rajalingam et al.; J. appl. polym. Sci., 43, 1385-1386. (1991)]



⇒ liên mạng → bền hơn?





Học Quốc Gia Tp Hồ Chí Minh
Đại Học Khoa Học Tự Nhiên
Hóa Hóa - Khoa học Vật liệu

Đề thi : Biến tính Polymer

Ngày thi : 17 / 1 / 2008

Thời gian thi : 100 phút

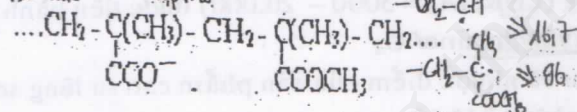
Thí sinh được phép sử dụng tài liệu

(Đề thi gồm 4 trang)

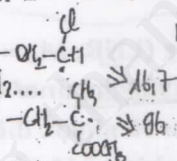
I/ Trong 2 đồng phân syndio và iso tactic của polymer sau đây, đồng phân nào dễ bị thủy phân hơn ? giải thích ?

iso tactic

syndio



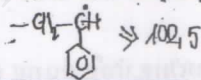
Nhưng anđehit bị sự cộng hưởng trên giữ trơ



II/ Sự giảm cấp dưới tác dụng của nhiệt độ của 1 số polymer để tạo thành monomer

bạn đây, được cho bởi bảng sau :

đây là đồng phân, 1



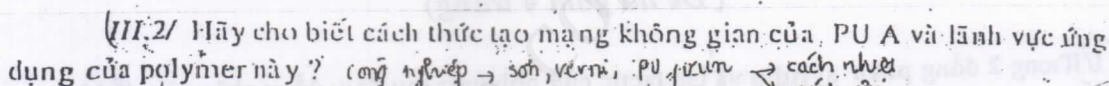
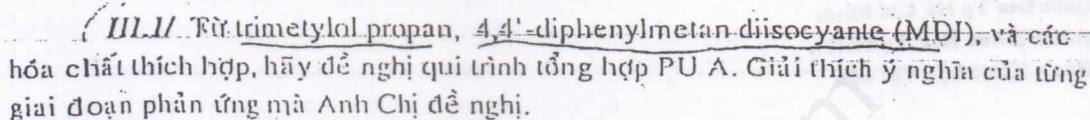
STT	Polymer	Monomer (%)
1	Polymethylmethacrylat (PMMA)	100
2	Polystyren (PS)	40
3	Polyisobuten	30
4	Polypropylen	2

(213) như hình như đây, không có H liên tiếp nên không tạo ra 100% monomer, tạo ra 100% monomer, gốc tự do bên, oxy định

Giải thích sự khác biệt về % sản phẩm monomer tạo thành trong quá trình giảm cấp nhiệt của các polymer nói trên ?

III/ Polyurethane A (PU A) có cấu trúc như sau :



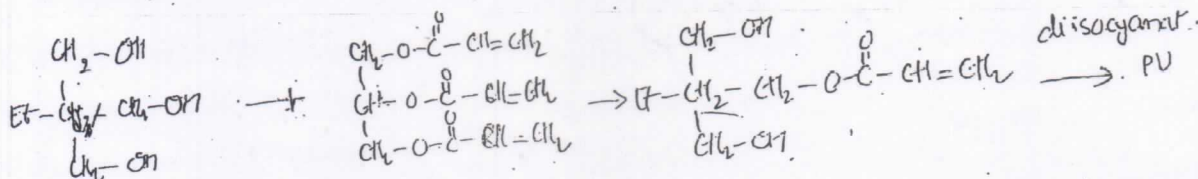


IV.1/Hãy cho biết những ưu và nhược điểm của sản phẩm cao su lỏng so với cao su thiên nhiên có trọng lượng phân tử lớn?

IV.3/ Hãy đề nghị một hướng ứng dụng của ELNR trong lĩnh vực nông nghiệp
 ELNR + NBT (C₆H₆)^{CH₃COOH} → thích hợp với tương tác copolymer hoá

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_1 \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{HO} - \text{CH} \\ | \\ \text{HO} - \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{PbO}} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_1 \\ | \\ \text{CH} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$$

Bắt chuột phải trên nhà: là biết đúng k?



Bảng 1: Giá trị T_g của các polymer ban đầu và của hỗn hợp polymer

Vật liệu	$T_g (^{\circ}\text{C})$
NBR	-32
PVC/NBR = 25/75	-20,6
PVC/NBR = 50/50	-1,2
PVC/NBR = 75/25	8,6 ; 39 (có 2 T_g)
PVC	83

Việc khảo sát sự trương của sản phẩm hỗn hợp polymer PVC/NBR được tiến hành trong dung môi THF (tetrahydrofuran) – được xem như là dung môi chung cho PVC và NBR – theo quy trình như sau : Mẫu sản phẩm sau khi trộn trên Brabender (trọng lượng w_1) được ngâm trong THF ở 30°C trong 48 giờ; sau đó được lấy ra khỏi dung môi, lau khô bề mặt, và cân (trọng lượng w_2). Phần trăm trương được tính bởi công thức :

$$\% \text{ trương} = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100$$

Kết quả về khảo sát sự trương của sản phẩm được ghi nhận trong bảng 2 :

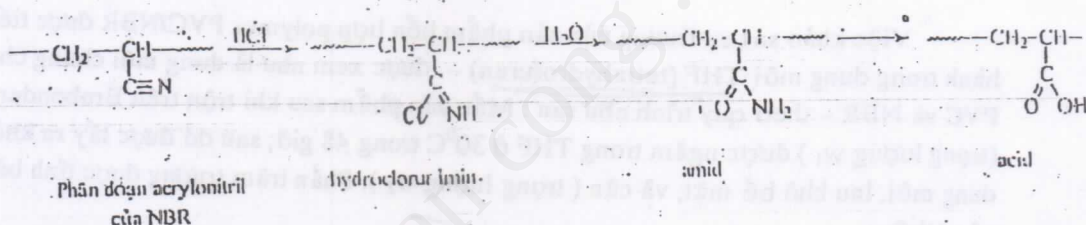
Bảng 2: Độ trương (%) của các polymer ban đầu và của hỗn hợp polymer

Vật liệu	% trương
PVC	915
NBR	Tan hoàn toàn
PVC/NBR = 75/25 (nhiệt độ trộn : 180°C)	400
PVC/NBR = 50/50 (nhiệt độ trộn : 180°C)	476 ↑ cao NBR bị hút giọt
PVC/NBR = 25/75 (nhiệt độ trộn : 180°C)	636
PVC/NBR = 50/50 (nhiệt độ trộn : 160°C)	Tan ↓ thấp NBR bị hút phân → tủa.

Các hỗn hợp PVC/NBR = 50/50, sau khi phối trộn trên máy Brabender ở các nhiệt độ : 160°C , 180°C , và 200°C trong 60 phút, được khảo sát bằng phổ IR. Phổ IR của các mẫu cho thấy :

- Xuất hiện peak trong vùng $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ (đặc trưng cho dao động của nhóm NH và OH), peak này có cường độ tăng dần ở các mẫu gia công ở nhiệt độ từ 160°C đến 180°C , và giảm ở nhiệt độ 200°C .
- Xuất hiện các peak ở 1720 cm^{-1} (đặc trưng của nhóm carbonyl của ester), 1630 cm^{-1} (đặc trưng của $-\text{C}=\text{O}$ của amid), và 1660 cm^{-1} (đặc trưng của $-\text{C}=\text{C}-$). Các peak này có cường độ tăng dần khi thay đổi nhiệt độ phối trộn của hỗn hợp từ 160°C đến 200°C .

Biết rằng ở nhiệt độ cao, trong môi trường acid và có sự hiện diện của vết H_2O , nhóm $-\text{C}\equiv\text{N}$ của NBR có thể bị thủy phân để cho ra amid và sau đó là acid theo phương trình phản ứng sau:



VII/ Các kết quả từ phổ IR có tương thích với kết quả thực nghiệm trong bảng 1 và 2 hay không?

V.2/ Hãy thử đề nghị mô hình trong đó nổi lên được sự tương tác giữa PVC và NBR phù hợp với các kết quả thực nghiệm?

V.3/ Hãy thử dự đoán các tính chất cơ lý như độ bền va đập, độ bền uốn của sản phẩm hỗn hợp polymer PVC/NBR so với PVC? giải thích?

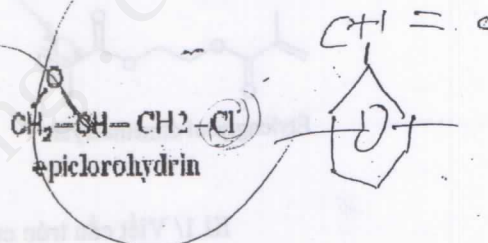
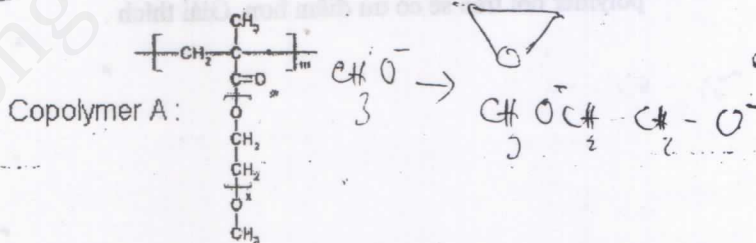
6/2011

Sinh viên được nhận từ đợt thi lần

I/ Viết phương trình phản ứng tổng hợp các copolymer sau đây :

[Na+].[S-]C(=S)N(CC)CC

N,N-diethyldithiocarbamate Na
(DEDT-Na)

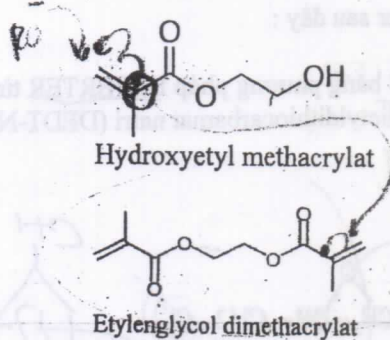

$$\begin{aligned} &= \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n + \\ &+ \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}} \right) \end{aligned}$$


1.1) Viết cấu trúc của sản phẩm epoxy hóa của 2 polymer nói trên.

(II.2) Giải thích lý do của việc tiến hành phản ứng ở nhiệt độ tương đối thấp.

II.3/ Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất của phản ứng epoxy hóa poly(cis-1,4-isopren) lớn hơn của poly(1,4-butadien) trong cùng một điều kiện thí nghiệm. Giải thích.

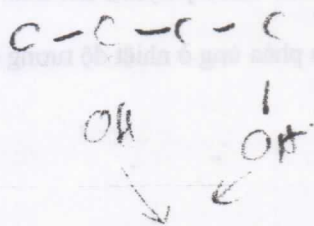
III/ Kính sát trùng (contact lenses) thường được chế tạo từ hai loại polymer : polymethylmethacrylat (PMMA) và polyhydroxyethylmethacrylat mạng lưới (PHEMA crosslinked). PHEMA mạng lưới là một copolymer được điều chế từ Hydroxyetyl methacrylat và etylenglycol dimethacrylat, trong đó hàm lượng mol của etylenglycol dimethacrylat chiếm khoảng 1%.



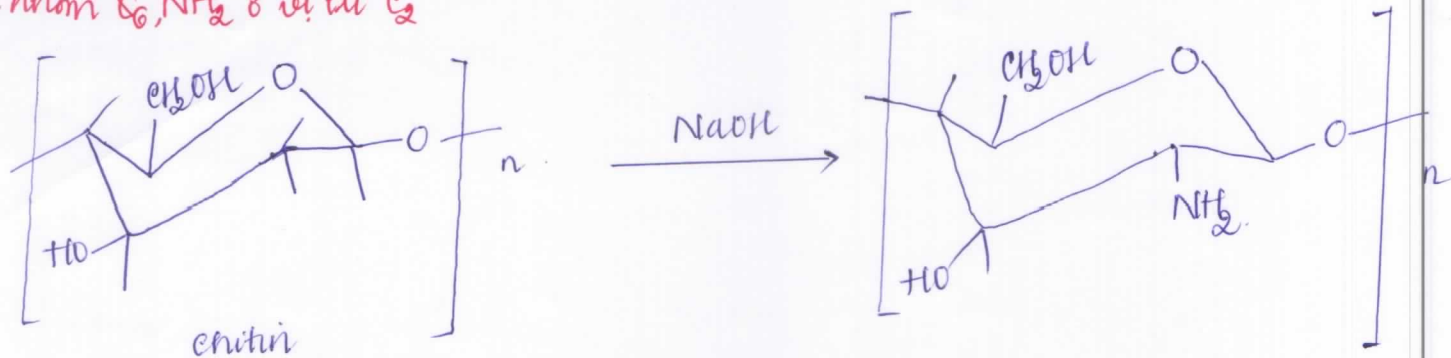
III.1/ Viết cấu trúc của PHEMA mạng lưới.

III.2/ So sánh khả năng trương trong nước của PMMA và PHEMA mạng lưới.

III.3/ Để ứng dụng trong lãnh vực kính sát trùng, polymer nào trong 2 loại polymer nói trên sẽ có ưu điểm hơn. Giải thích.

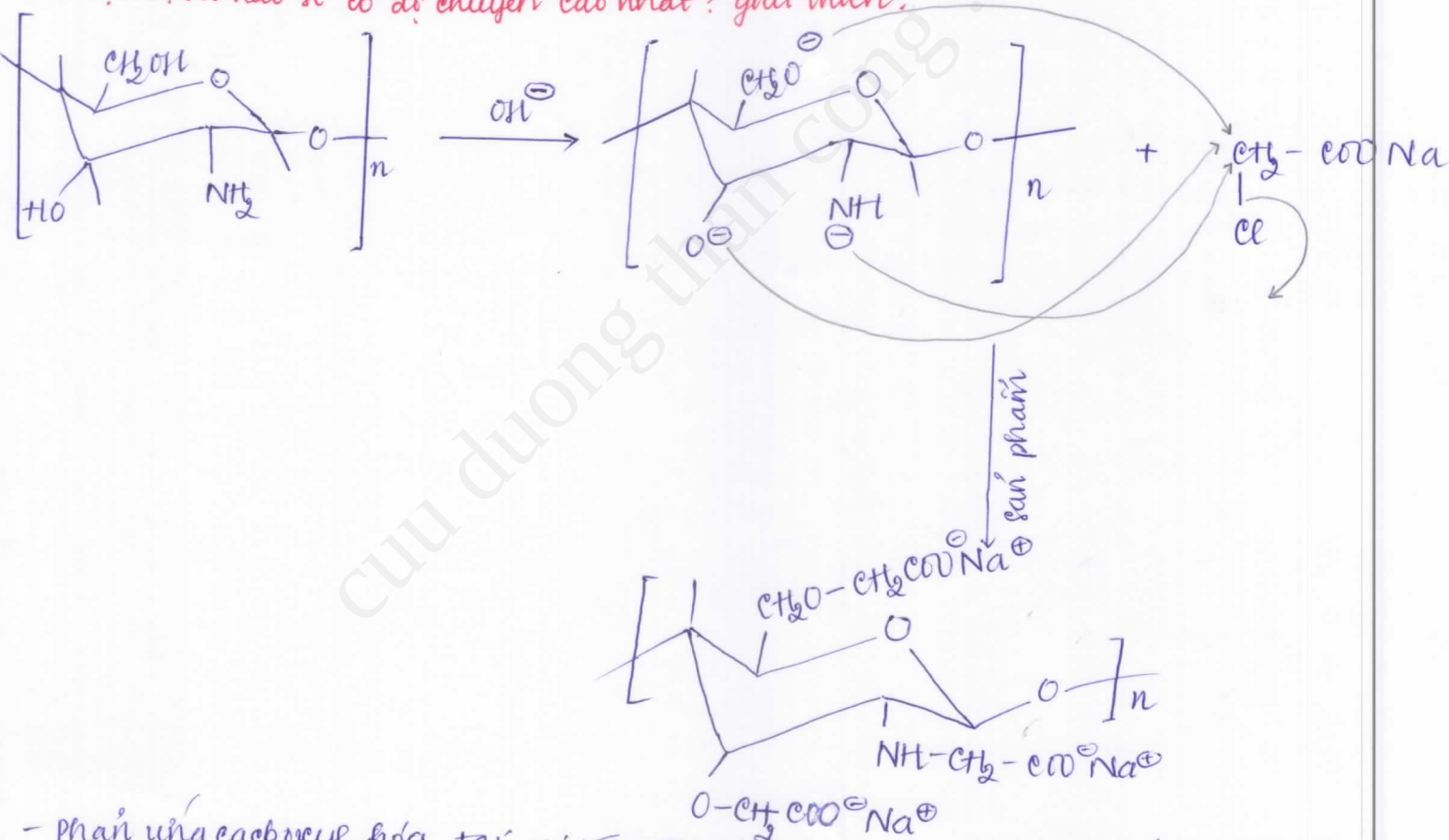


- chitosan được điều chế từ chitin trong quá trình xử lý kiềm. Cấu trúc của đơn vị mạch chính chitosan (p- glucosamin) có nhóm -OH ở vị trí C₃ và C₆ và nhóm C₂, NH₂ ở vị trí C₂



- chitosan phản ứng với mono chloroacetat Na ($\text{ClCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) ở điều kiện dị thể, ở 60°C trong môi trường NaOH, trong thời gian 6h sẽ tạo thành sản phẩm carboxymethyl chitosan (CM chitosan) tan được trong nước. Phản ứng có thể xảy ra thông qua 2 nhóm -OH tại vị trí C₃-C₆ (O- carboxymethyl hóa) & nhóm NH₂ tại vị trí C₂ (N- carboxymethyl hóa) của đơn vị D-glucosamin.

(a) Viết cấu trúc của CM chitosan được điều chế từ phản ứng trên. Phản ứng carboxymethyl hóa tại vị trí nào sẽ có độ chuyển hóa cao nhất? giải thích?



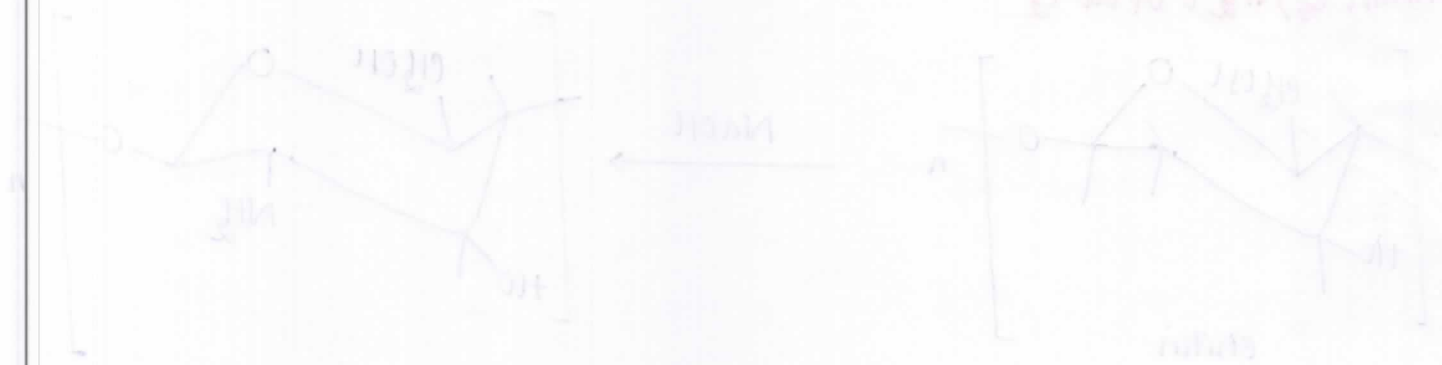
- phản ứng carboxymethyl hóa tại vị trí NH₂ có độ chuyển hóa cao nhất. giải thích:

(b) Hãy thử đề nghị và trình bày 1 ppháp nghiệm qua đó có thể nhận danh và xác định độ chuyển hóa pư tổng ứng các vị trí phản ứng của chitosan đã đề trên

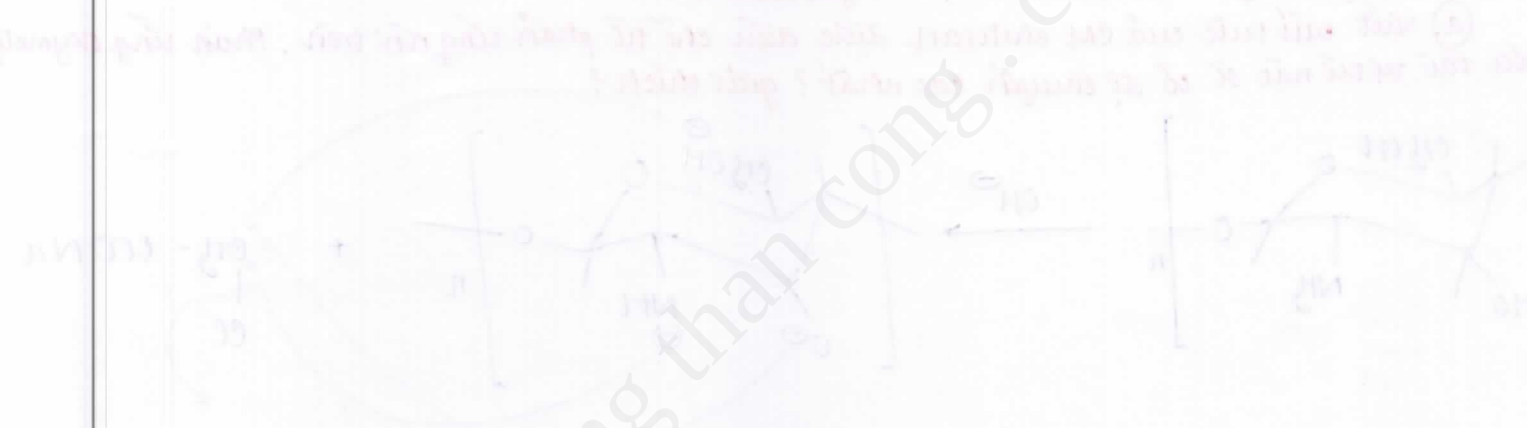
- Sử dụng phổ NMR để nhận danh hàm lượng nhóm -OH

- NH₂

BÀI TẬP BIẾN TÌNH



① Phân tích cấu trúc của chất cho thấy có các nhóm chức: nhóm hydroxyl, nhóm carbonyl, nhóm amino, nhóm ester, nhóm ether, nhóm halogen, nhóm nito, nhóm sulfon, nhóm phosphon, nhóm silic, nhóm boron, nhóm kim loại, nhóm phi kim, nhóm vô cơ, nhóm hữu cơ.

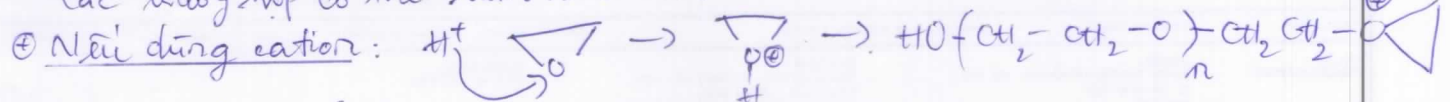


② Phân tích cấu trúc của chất cho thấy có các nhóm chức: nhóm hydroxyl, nhóm carbonyl, nhóm amino, nhóm ester, nhóm ether, nhóm halogen, nhóm nito, nhóm sulfon, nhóm phosphon, nhóm silic, nhóm boron, nhóm kim loại, nhóm phi kim, nhóm vô cơ, nhóm hữu cơ.

Bài: Vẽ quy trình tổng hợp các polymer sau đây:

1/ Copolymer khối di-block: PEO-b-PMMA.

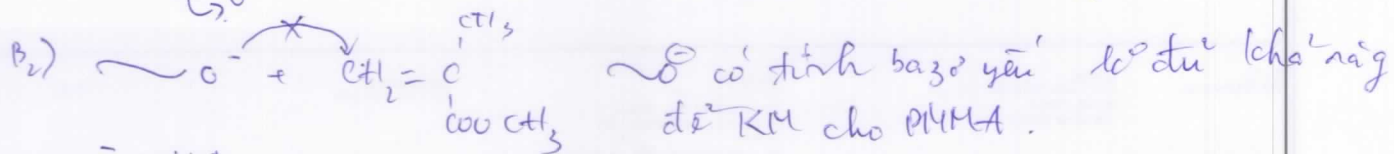
Các trường hợp có thể làm như sau:



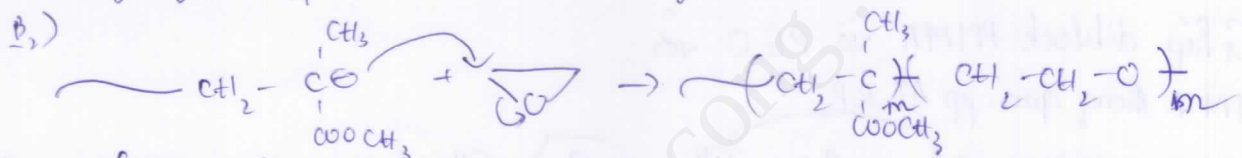
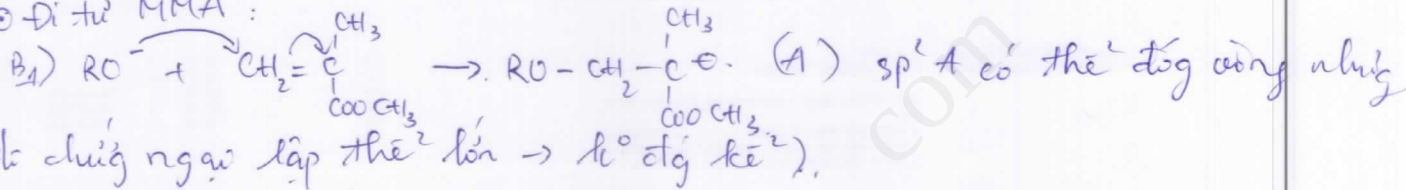
$\rightarrow$ xảy ra pđ đóng vòng tạo eter-trans

$\rightarrow$ li^o living $\rightarrow$ li^o tạo copolymer

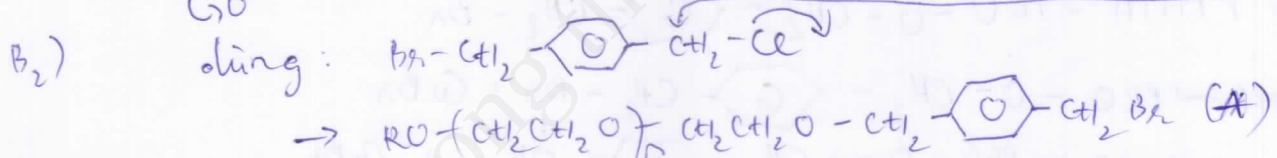
⊕ Nếu dùng anion: ⓐ đi từ 



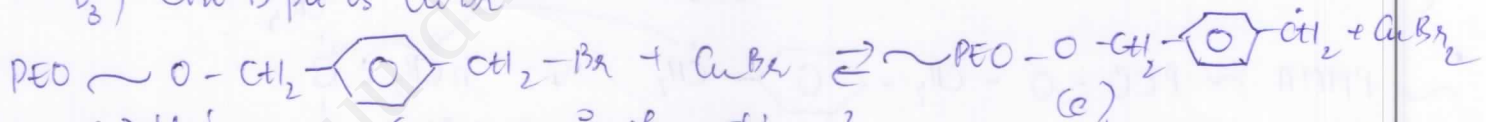
ⓑ đi từ MMA:



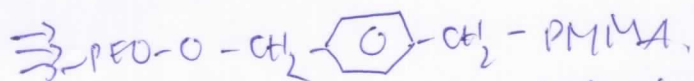
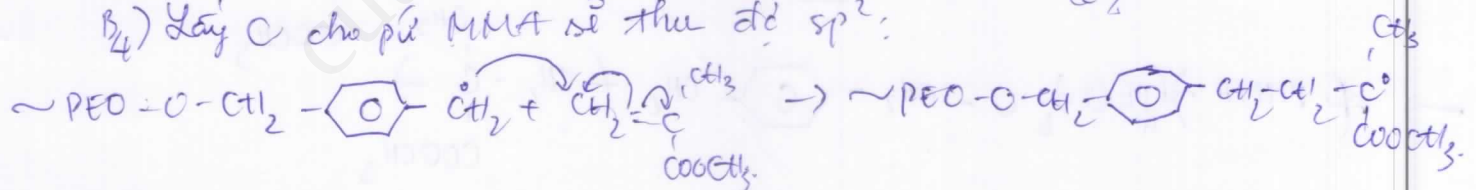
⊕ Dùng PP living ATRP



B₃) Cho B pđ vs $CuBr$

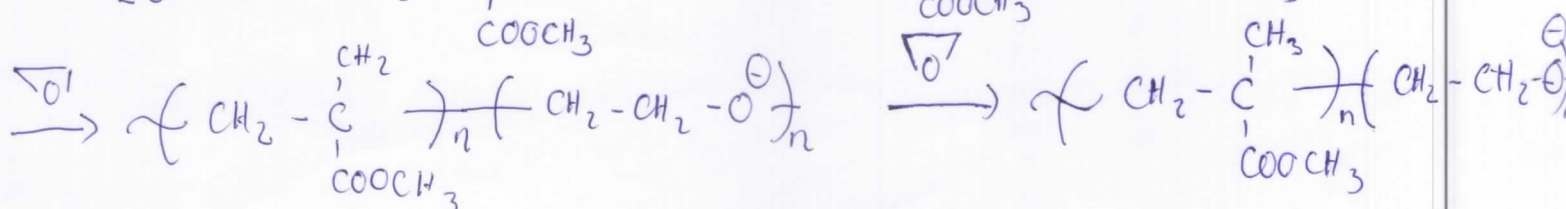
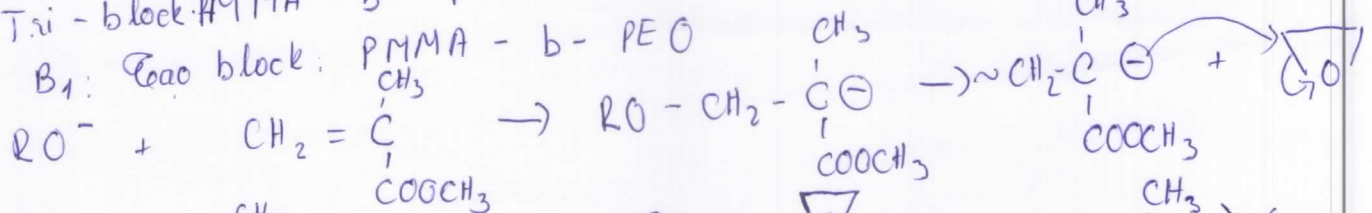


B₄) Lấy C cho pđ MMA sẽ thu đư^o sp²:



2. Tri-block PMMA-b-PEO-b-PMMA

B₁: Cao block: PMMA-b-PEO



FREIGHT MANIFEST

Vessel: BIEN DONG STAR
Voyage: BS427N

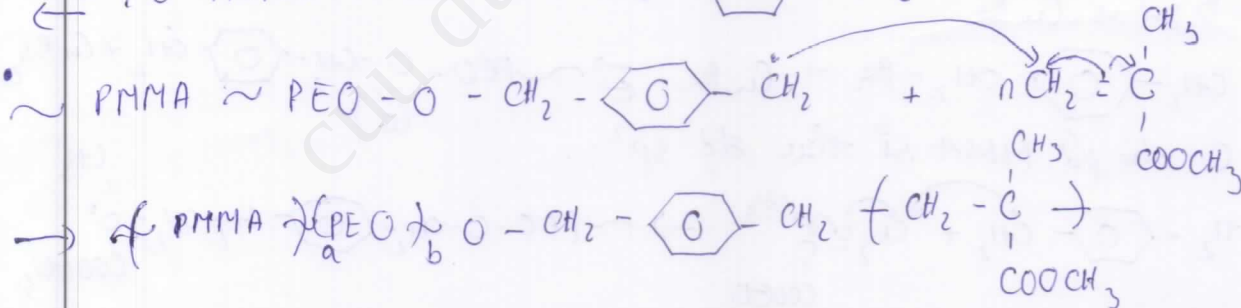
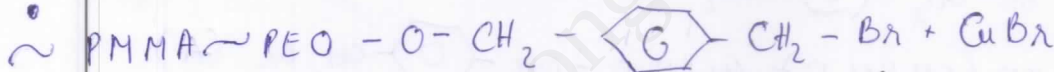
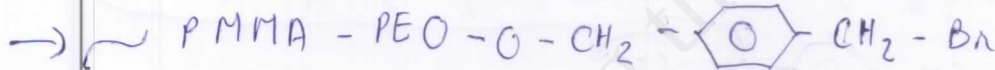
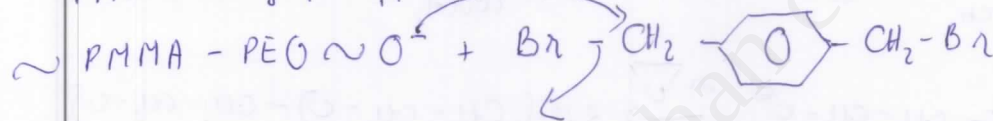
Port of Loading: SINGAPORE
Place of Delivery: HO CHI MINH, CAT LAI

Sailing Date: 16/10/2014
ETA Date: 18/10/2014
Exchange Rate: 1,2825 (USD)

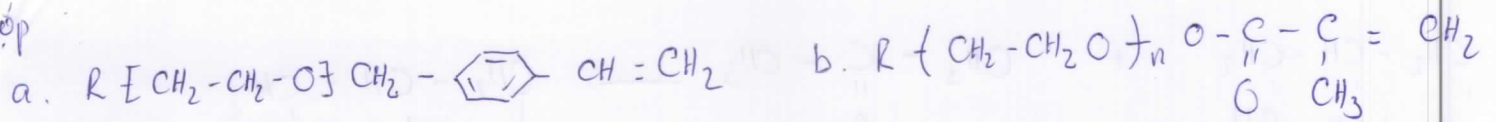
Mark & Nos	Container/Seal/Size	Description of Packages & Goods	KG	CBM/D	Charges Description	Rate	Qty	Amount	Prepaid Amount	Collect
BL No. PESINCL11405741	Shipper: NIPPON EXPRESS (SINGAPORE) PTE LTD 50 TOH GUAN ROAD SINGAPORE	Consignee: NIPPON EXPRESS (VIETNAM) CO., LTD ROOM 5.2-5.3 ETOWN BLDG. 364 CONG HOA STR. TAN BINH DIST. HO CHI MINH CITY VIETNAM MS. THU, MS. HA & MS. ANH TEL: 84-8-38122922 FAX: 84-8-38122925	Notify Party: SAME AS CONSIGNEE							
	KSFU 7680470/CAU71581/40HC	1 X 40'HC STC 33 PALLETS AS PER LIST ATTACHED. FREIGHT PREPAID SHIPPER'S LOAD & COUNT CONTAINER SEALED BY SHIPPER	3950.000	26.206	DTH CIC OKR BLF SEL	140.00 60.00 360.00 120.00 12.00	1 1 1 1 1	140.00 USD 60.00 USD 360.00 USD 120.00 SGD 12.00 SGD		

BL No. PESINCL11405745	Shipper: MULTI WAYS EQUIPMENT PTE LTD 3E GUL CIRCLE SINGAPORE 629633	Consignee: YEN DINH CO., LTD 43/4 ROUTE 27 STR. WARD 6, GO VAP DIST., HOCHIMINH CITY VIETNAM TEL: 08 66233195, FAX: 08 35127745	Notify Party: SAME AS CONSIGNEE							
	KSFU7053588/CAU71576/40HC KSFU7391522/CAU75003/40HC	2 X 40'HC STC 7 PACKAGES, 41600KGS KSFU7391522, SEAL: CAU75003 >>> 5 UNITS, 16100 KGS 1 UNIT USED CUMMINS GENERATOR (SN. B02A011014) 1 UNIT USED TOKYO DENKI GENERATOR (SN. H2151E-1) 2 UNITS USED DEWEO GENERATOR (SN. 3806R21 &			DIH CIC OKR BLF SEL	140.00 60.00 340.00 120.00 12.00	2 2 2 1 2	280.00 USD 120.00 USD 680.00 USD 120.00 SGD 24.00 SGD		

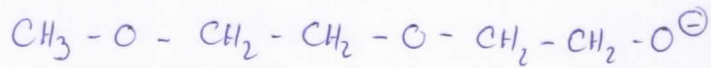
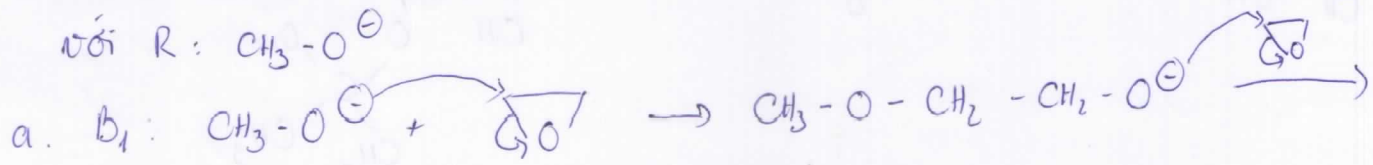
b₂) Gép diblock PMMA và PEO với:
PMMA A thông qua pp AT RP.



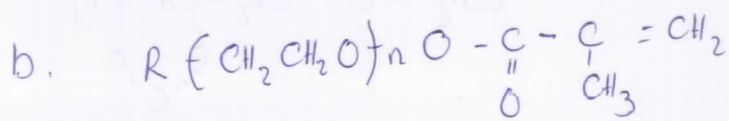
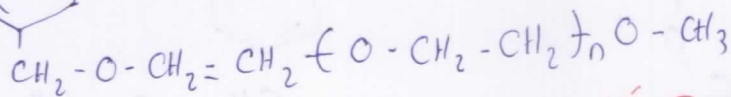
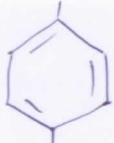
Bài 3: Tổng hợp các macromonomer (a) và (b) sau đây từ các chất ban đầu thích hợp



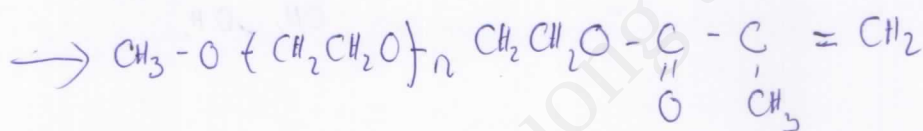
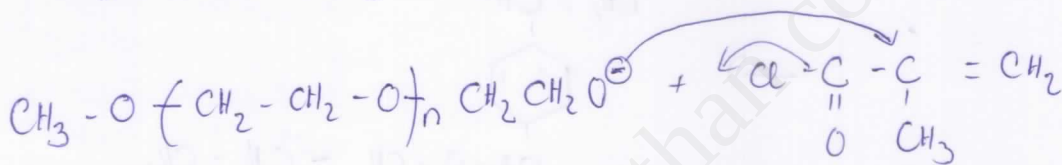
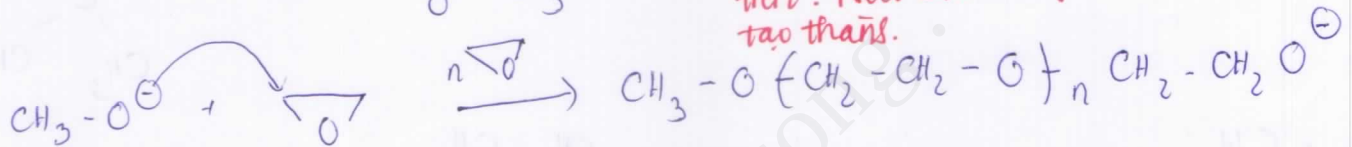
với $R: CH_3-O^-$



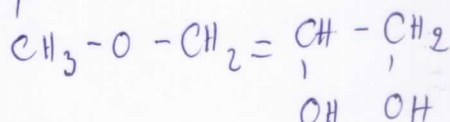
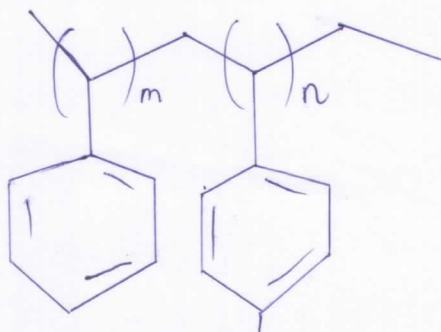
$B_2: CH_2=CH$



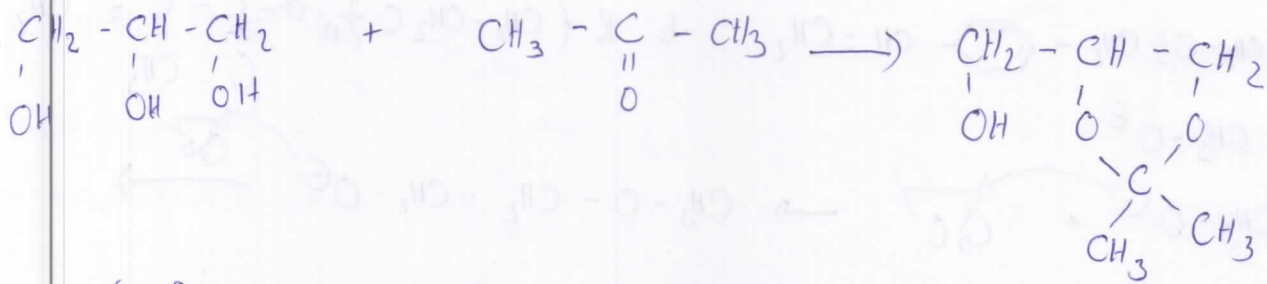
Viết CT của copolymer tạo thành từ sự tương hợp KM gốc từ do các macromonomer nói trên. Nêu đặc tính hóa lý của copolymer tạo thành.



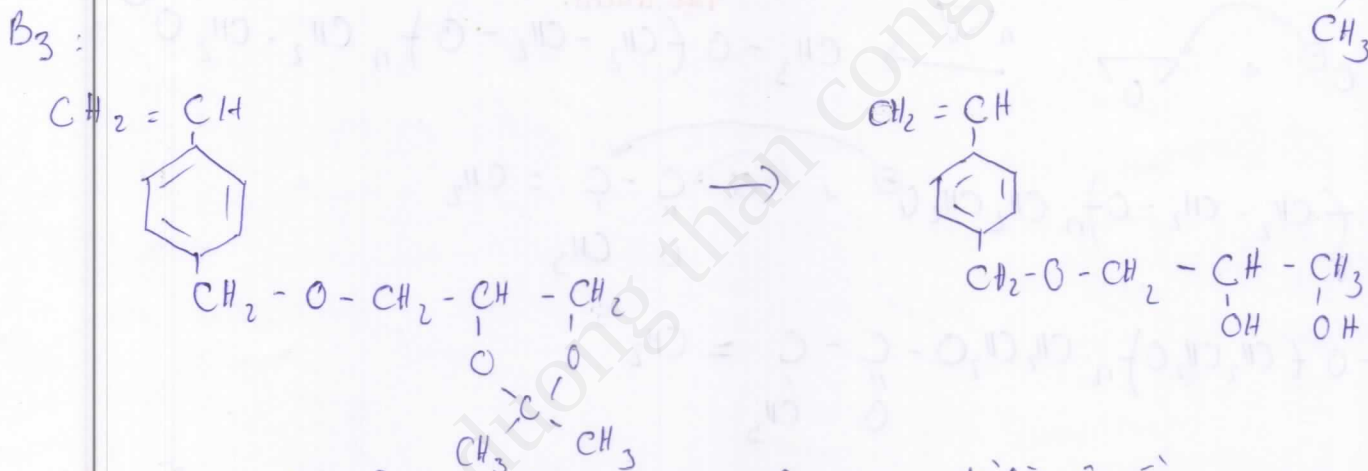
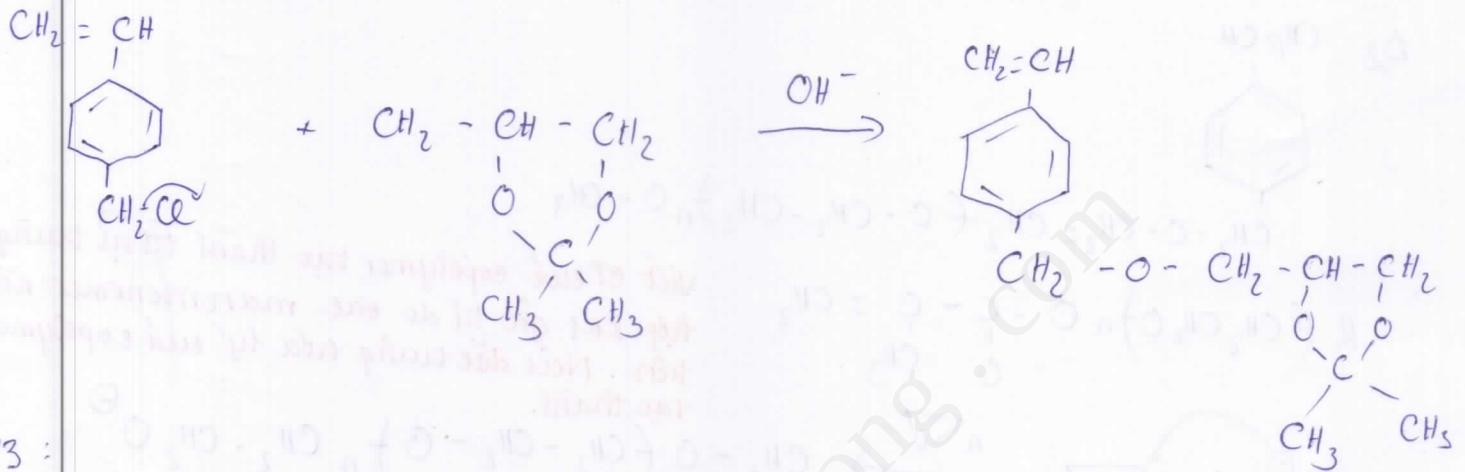
Bài 4: Viết quy trình tổng hợp copolymer sau đây từ các hóa chất ban đầu thích hợp. Chỉ đề nghị 1 hướng dùng sản phẩm copolymer này



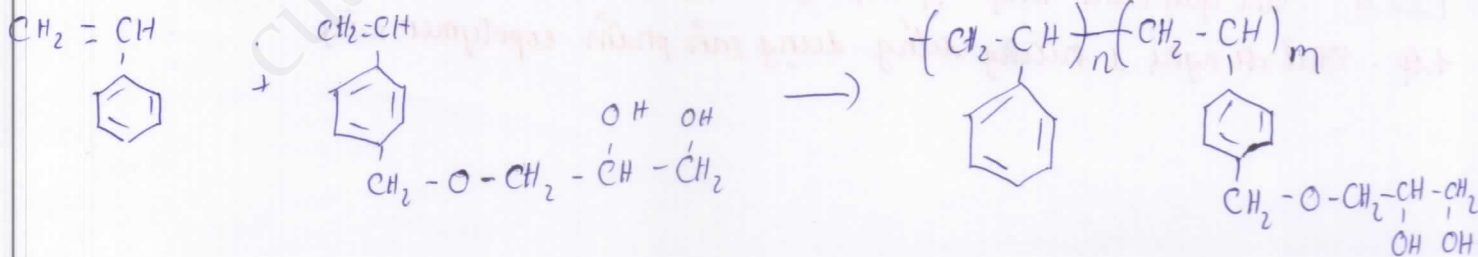
B₁: khóa 2 nhóm -OH → tạo vòng

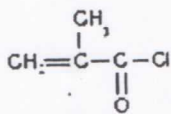


B₂: gắn nhóm này lên *chlorua methyl styrene*



B₅: Cho chất này đồng trùng hợp với PS thu được sơ đồ bài yêu cầu:





được cho vào bình phản ứng. Sau đó sản phẩm được khử silyl (desilylation) bằng một lượng thừa fluorur tetrabutylammonium.

V.1) Hãy viết các giai đoạn của quá trình điều chế và cấu trúc của macromonomer ω -Hydroxyl poly oxyd etylen.

V.2) Sản phẩm thu được có độ trùng hợp $\overline{X}_n = 35$ và độ đa phân tán $I = 1,16$. Hãy cho biết nhận xét của các anh chị về phản ứng trùng hợp này?

V.3) Sản phẩm macromonomer nói trên được hòa tan trong benzen, sau đó cho vào hệ một lượng thừa styren $\left(\frac{[\text{styren}]}{[\text{macromonomer}]} = 100 \right)$ và chất khơi mào AIBN. Phản ứng được tiến hành ở 60°C . Hãy cho biết cấu trúc tổng quát của sản phẩm cuối cùng?

(K. Ito, K. Hashimura, S. Itsumo,
Macromolecules, 24, 3977-3981, (1991))

