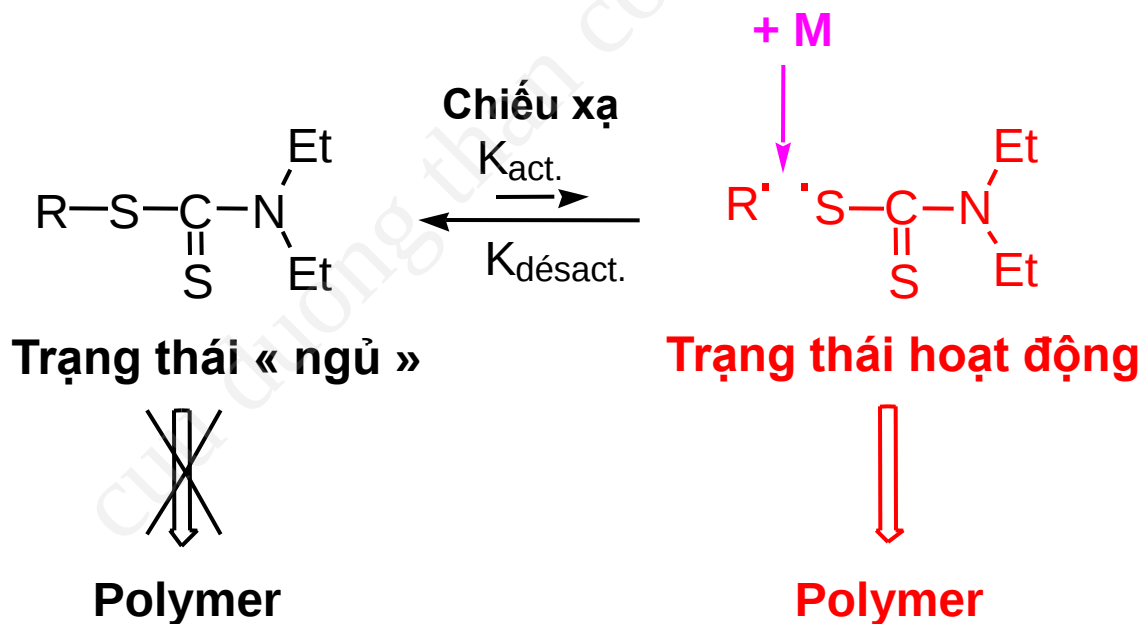


INIFERTER

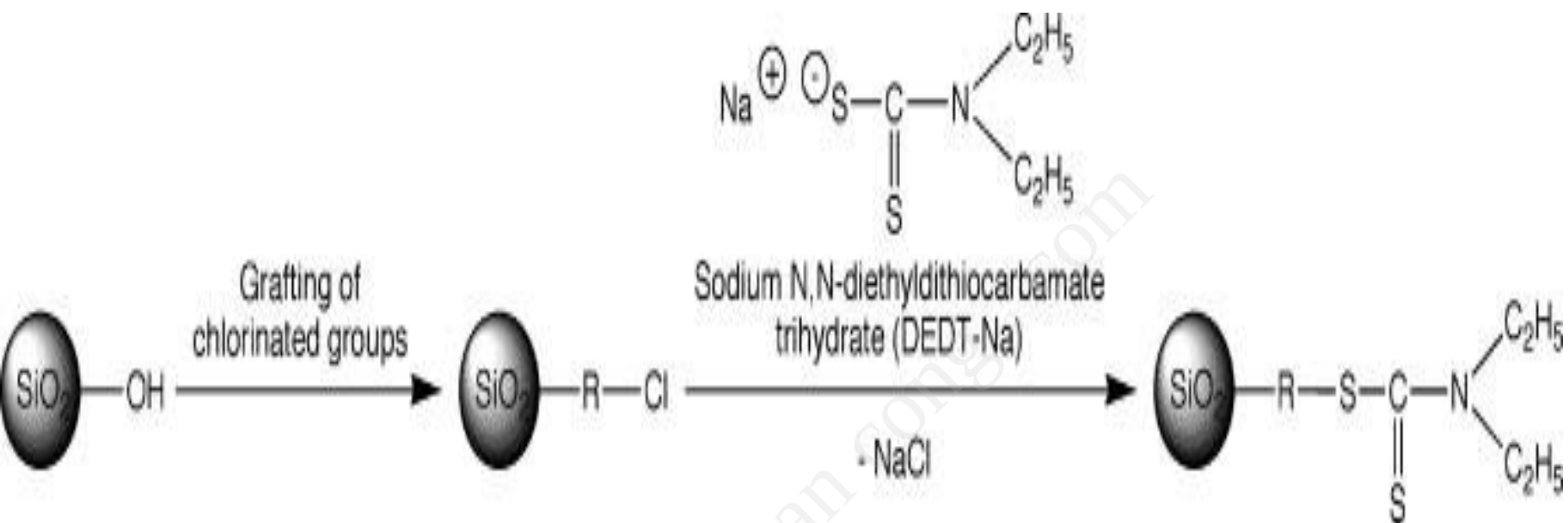
cuu duong than cong . com

CƠ SỞ CỦA QUÁ TRÌNH TRÙNG HỢP GỐC TỰ DO « LIVING » QUANG KHƠI MÀO BỞI NHÓM « INIFERTER » DẪN XUẤT CỦA N,N-DIALKYL DITHIOCARBAMATE

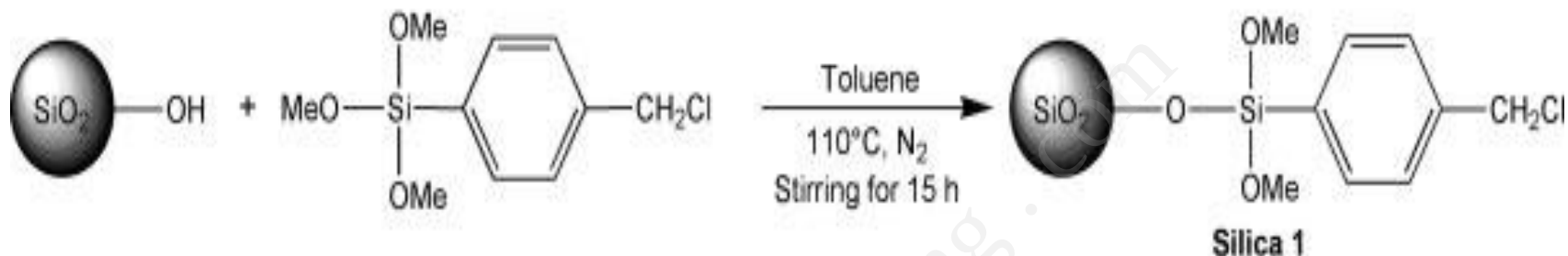
- Khi có mặt các monomer vinylic (MMA, MA, styrene, ...) :



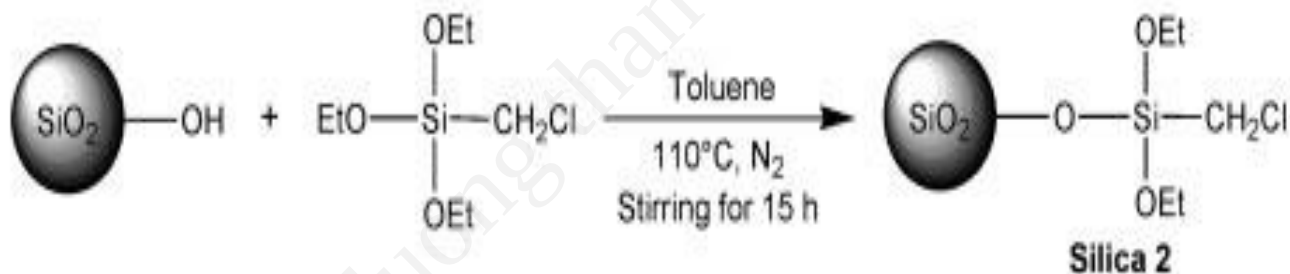
Quá trình trùng hợp «pseudo-living» hoặc «kiểm soát»



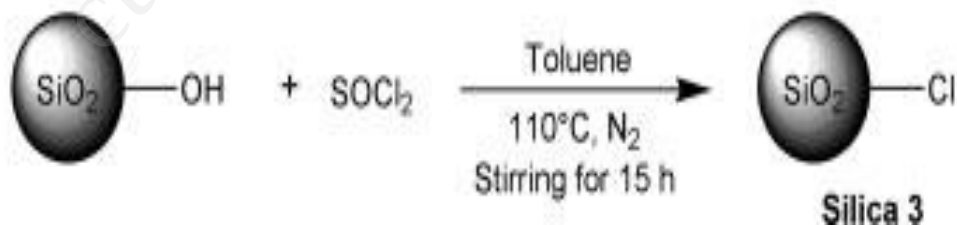
1- Reaction with 4-(chloromethyl)phenyltrimethoxysilane :

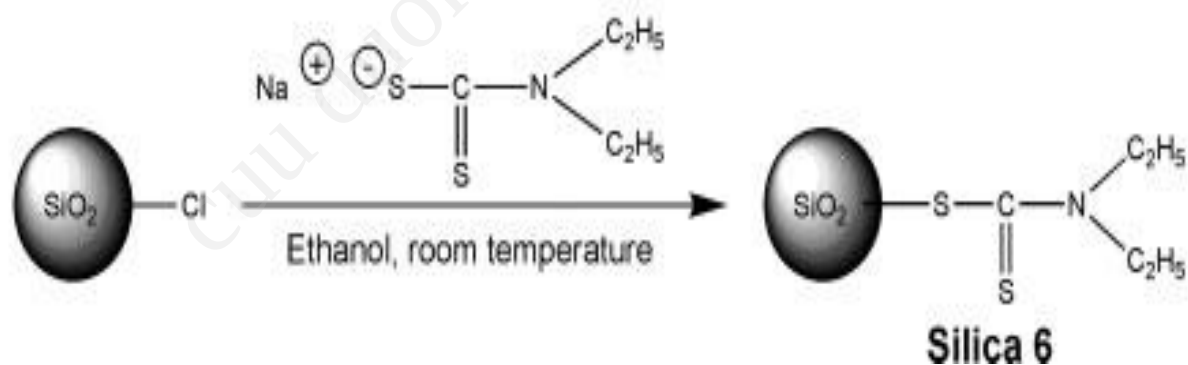
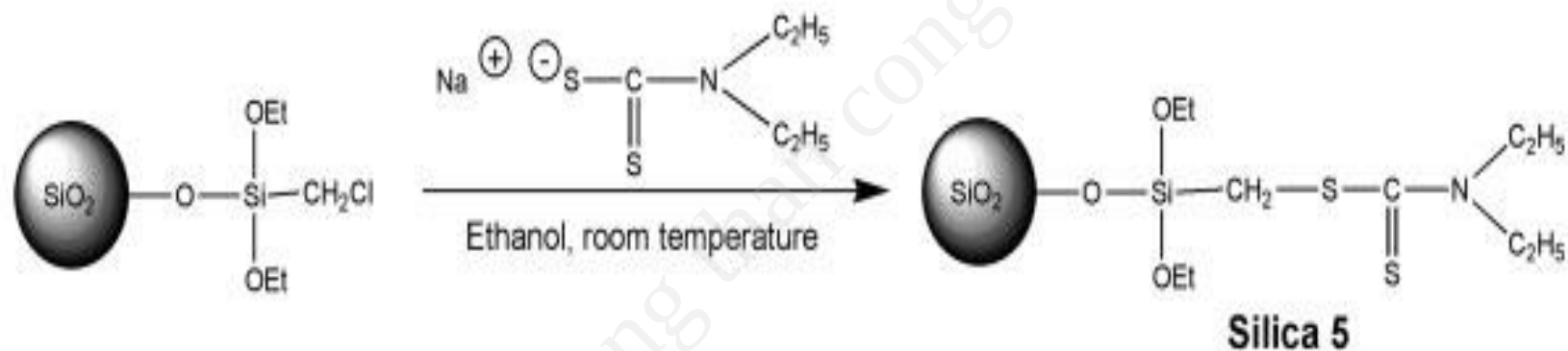
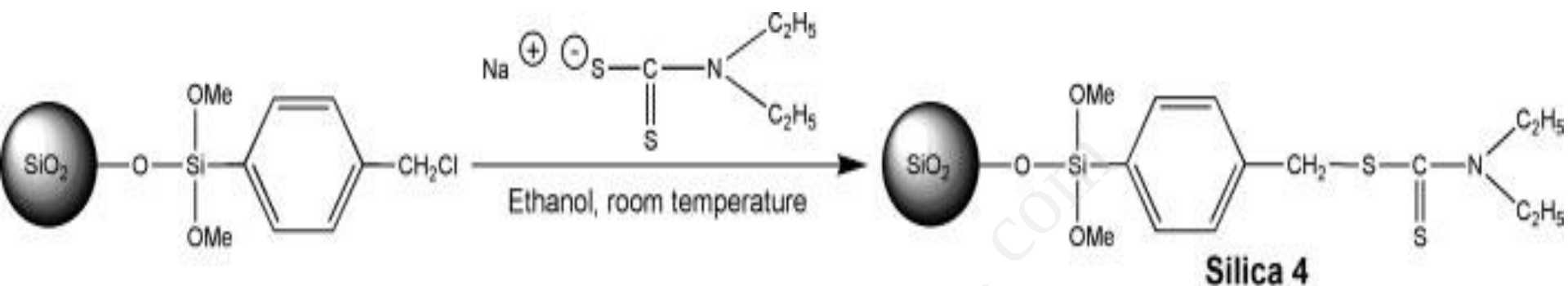


2- Reaction with chloromethyltriethoxysilane :



3- Chloration with thionyl chloride :

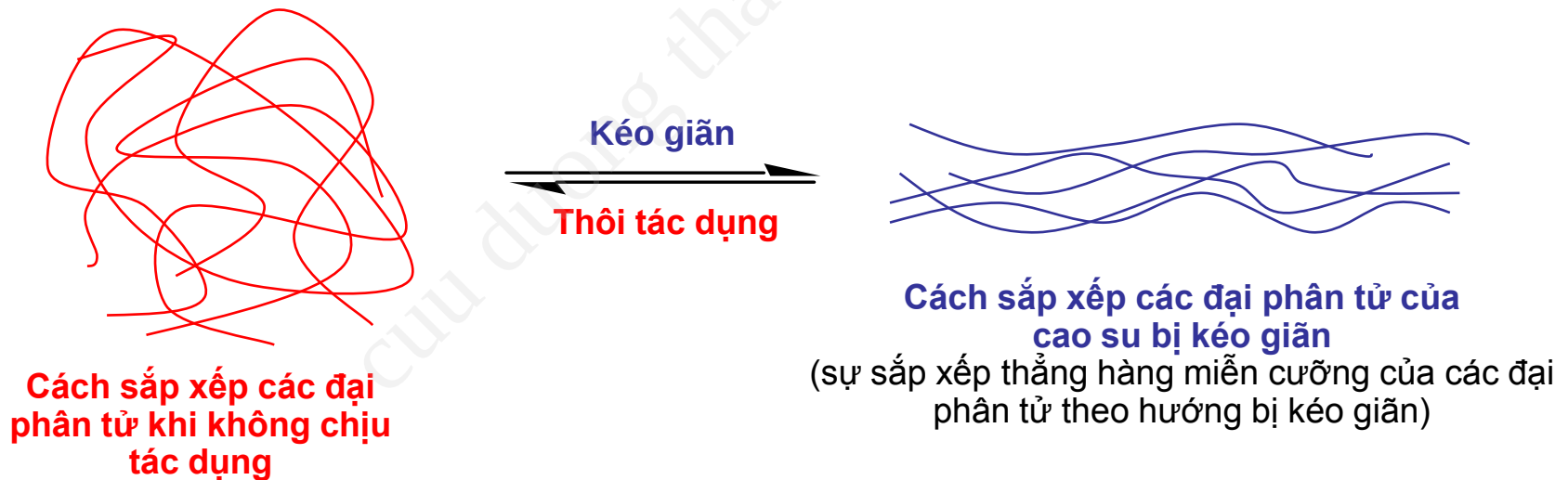




Thermoplastic - g - Elastomer

• Elastomere : Định nghĩa và tính chất

- Vật liệu mềm dẻo được tạo thành từ các chuỗi dài đại phân tử, chúng đủ mềm dẻo và linh hoạt để có thể thích ứng được với nhiều dạng hình thù. Giữa các chuỗi đại phân tử có tương tác vật lí yếu.
- Vật liệu có thể bị kéo giãn nhiều lần mà không bị đứt và chúng sẽ trở lại hình dạng ban đầu khi thôi tác dụng.



- Tính đàn hồi của chúng phụ thuộc vào độ linh hoạt của các chuỗi, và T_g của chúng luôn thấp hơn rất nhiều so với nhiệt độ phòng.

INTRODUCTION

SỰ KHÁC NHAU GIỮA HAI LOẠI ELASTOMER

- **Elastomer khâu mạng (hoặc, lưu hóa)** : Đàn hồi trong khoảng nhiệt độ rộng (từ - 50°C đến 150°C)
 - **Nhược điểm** : Vấn đề tái sử dụng các vật dụng lưu hóa
- **Elastomer thermoplastic** : Đàn hồi ở nhiệt độ sử dụng, và mềm mại ở nhiệt độ cao (xử sự như một thermoplastic ở nhiệt độ gia công)
 - **Ưu điểm** : Có thể tái sử dụng được
 - **Phân loại** :
 - **Hỗn hợp elastomer và thermoplastic**
 - **Elastomer thermoplastic kiểu ion**
 - **Copolymer khối và copolymer ghép polymer**

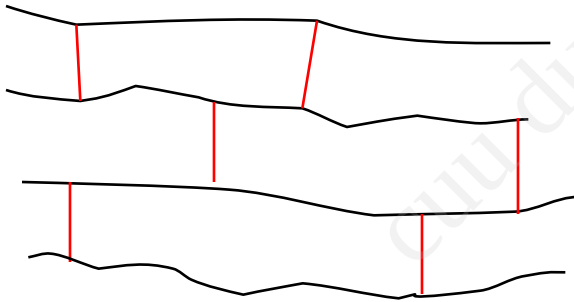
INTRODUCTION

Vấn đề đặt ra bởi vật liệu thô

⇒ Sự trượt bất thuận nghịch của các chuỗi (sự rão)

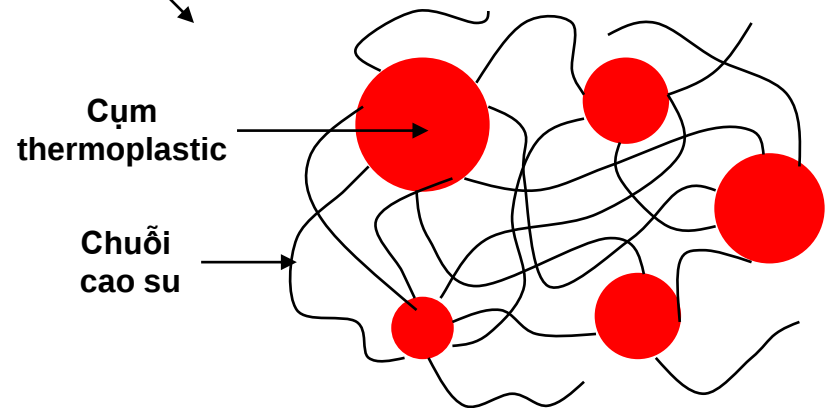
GIẢI PHÁP Sự nối kết giữa các chuỗi

Bởi liên kết hóa học
(sự lưu hóa)



Elastomer khâu mạng
(cao su lưu hóa)

Bởi sự hình thành các « vi miền » cứng
(sự tách pha)



Elastomer thermoplastic
(xuất hiện khoảng 50 năm gần đây)

MỤC TIÊU

CHỌN LỰA KIỂU COPOLYMER

Copolymer ghép



Cao su ghép thermoplastic

Copolymer khối

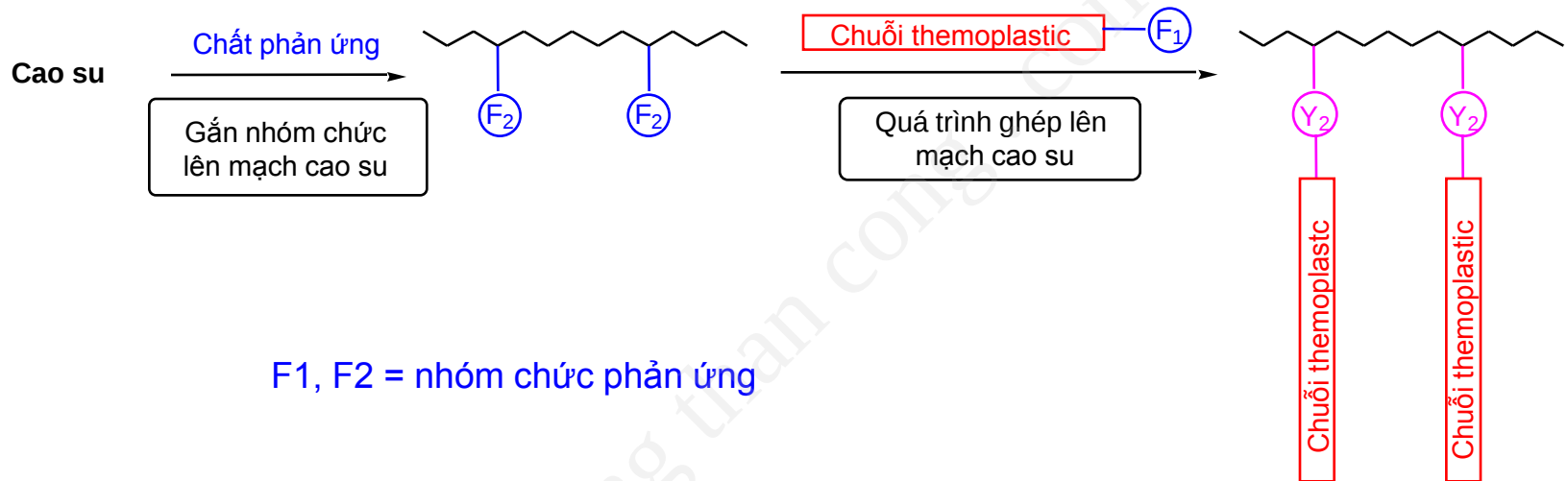
Triển khai một phương pháp tổng hợp cho phép điều chế, một cách có kiểm soát, cao su ghép polymer, tức là được tạo thành từ :

- một khung mềm mại 1,4-polyisoprene,
- những nhánh ghép thermoplastic cứng ở vị trí bên cạnh,

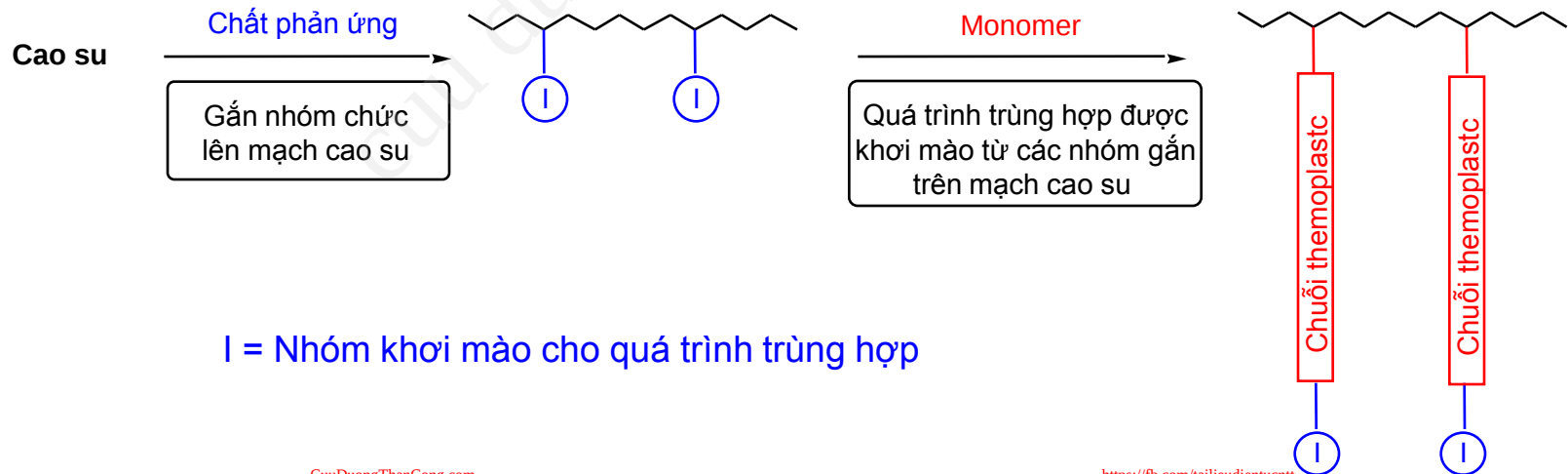
Như vậy có thể đảm bảo được những đặc tính của một elastomer thermoplastic.

NHỮNG PHƯƠNG PHÁP CHUNG TỔNG HỢP CAO SU GHÉP POLYMER

GHÉP "ONTO"

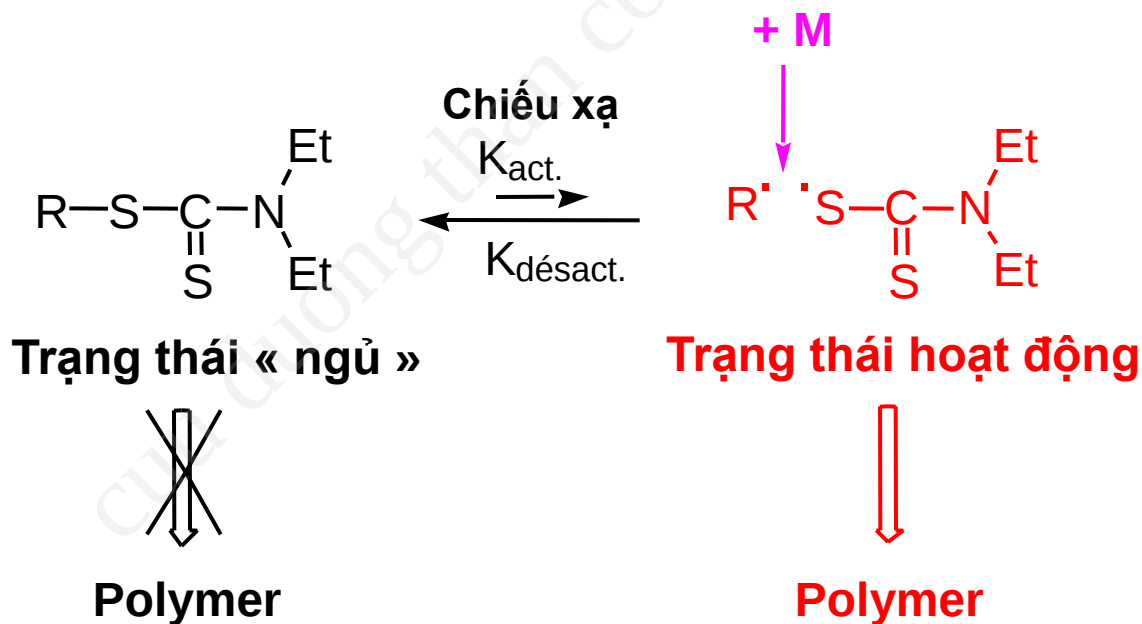


GHÉP "FROM"



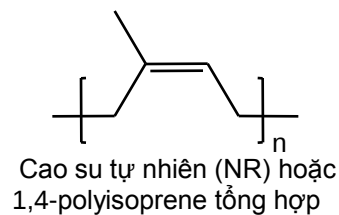
CƠ SỞ CỦA QUÁ TRÌNH TRÙNG HỢP GỐC TỰ DO « LIVING » QUANG KHƠI MÀO BỞI NHÓM « INIFERTER » DẪN XUẤT CỦA N,N-DIALKYL DITHIOCARBAMATE

- Khi có mặt các monomer vinylic (MMA, MA, styrene, ...) :



Quá trình trùng hợp «pseudo-living» hoặc «kiểm soát»

CÁC QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP ĐƯỢC KHẢO SÁT

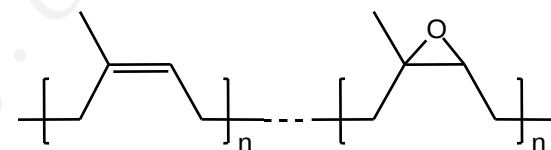
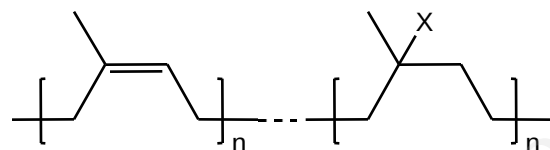


Phương pháp 1

Hydrohalogen hóa

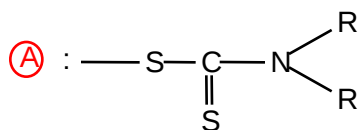
Epoxy hóa

Phương pháp 2

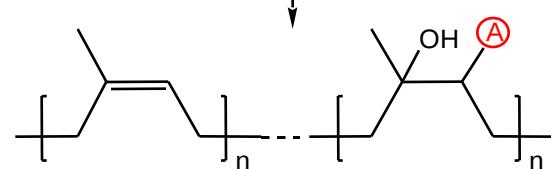


Gắn nhóm khơi mào
cho quá trình trùng hợp
(thể thân hạch halogen)

Gắn nhóm khơi mào
cho quá trình trùng hợp
(mở vòng oxiran)

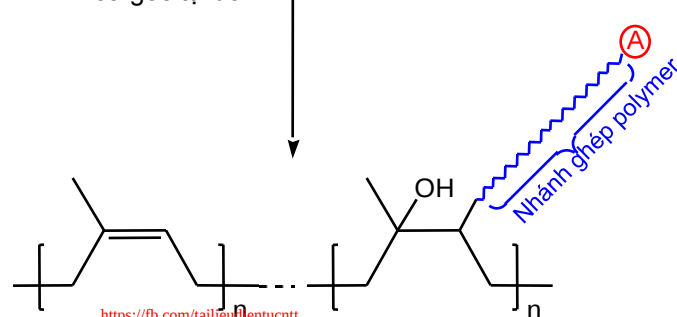
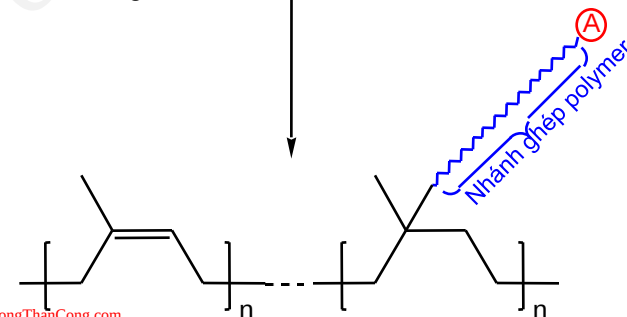


R = nhóm alkyle



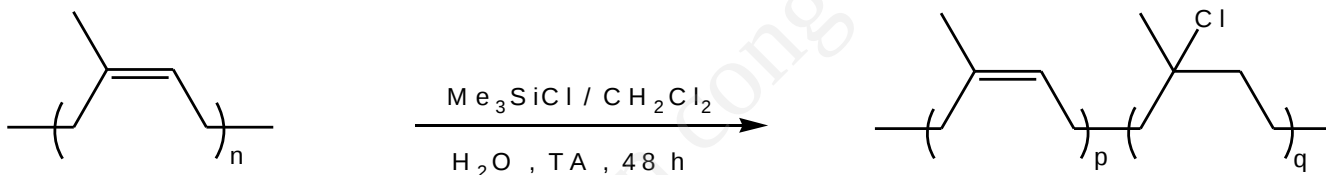
Trùng hợp quang
hóa gốc tự do

Trùng hợp quang
hóa gốc tự do



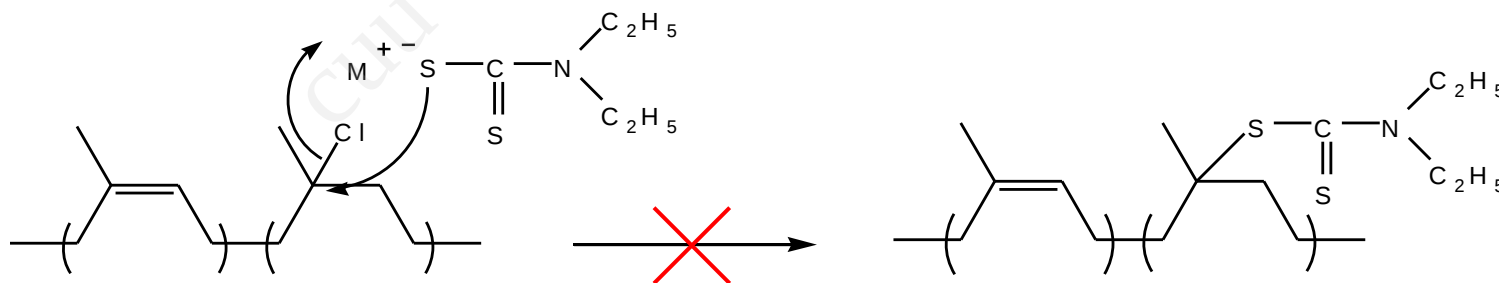
GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE LÊN MẠCH 1,4-POLYISOPRENE THÔNG QUA NHÓM CHỨC TRUNG GIAN HALOGENE (PHƯƠNG PHÁP 1)

- Bước 1 : Hydrochlore hóa 1,4-polyisoprene



P. Boudjouk, Beon-Kyu Kim and Byung-Hee Han, Synthetic Communications. **26**(18), 3479 (1996).

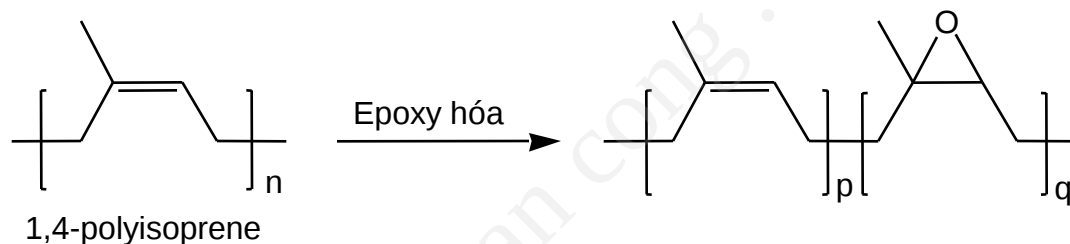
- Bước 2 : Gắn nhóm N,N-diethyldithiocarbamate lên mạch 1,4-polyisoprene theo cơ chế thế thân hạch $\text{S}_\text{N}2$.



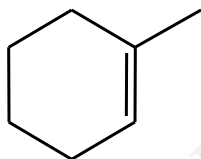
T. Otsu, K. Yamashita, K. Tsuda, Macromolecules, **19**, 287 (1986)

GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE LÊN MẠCH 1,4-POLYISOPRENE THÔNG QUA NHÓM CHỨC TRUNG GIAN EPOXY (PHƯƠNG PHÁP 2)

- Bước 1 : Epoxy hóa 1,4-polyisoprene

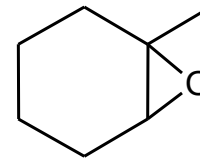


KHẢO SÁT TRÊN CÁC PHÂN TỬ MÔ HÌNH

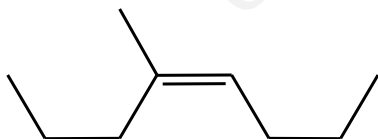


m-CPBA, 0°C

(CH₂Cl₂)

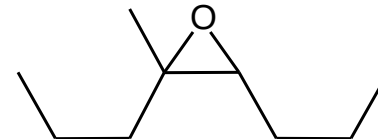


Hiệu suất = 61 % (sản phẩm tinh chất)



m-CPBA, 0°C

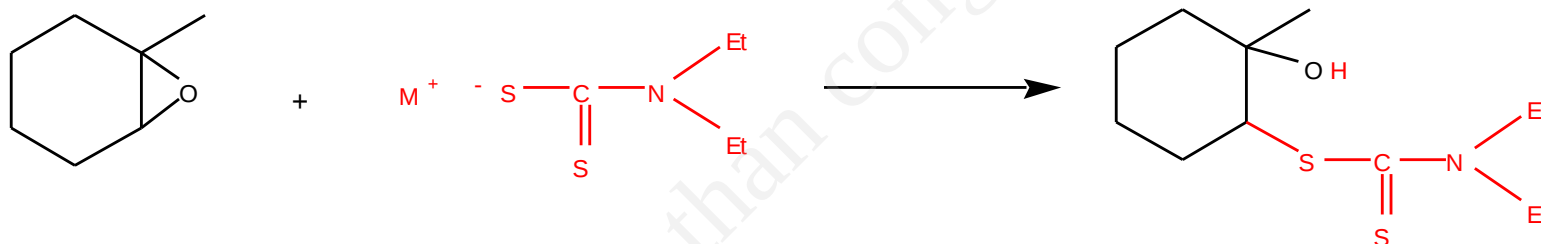
(CH₂Cl₂)



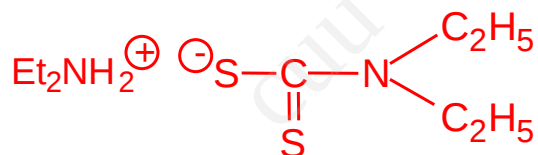
Hiệu suất = 42 % (sản phẩm tinh chất)
(hỗn hợp *cis/trans* 61:39)

GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE LÊN MẠCH 1,4-POLYISOPRENE (PHƯƠNG PHÁP 2)

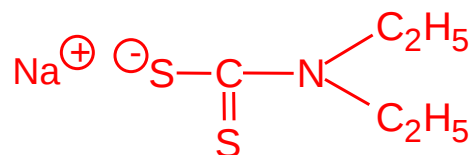
KHẢO SÁT VỚI 1,2-EPOXY-1-METHYLCYCLOHEXANE



- Hai muối của N,N-diethyldithiocarbamate được thử nghiệm :

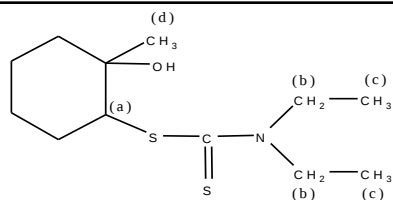


N,N-diethyldithiocarbamate de
diethylammonium (**DEDT-DA**)



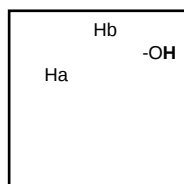
N,N-diethyldithiocarbamate de
sodium trihydrate (**DEDT-Na**)

PHÂN TÍCH HỖN HỢP PHẢN ỨNG BẰNG RMN ^1H

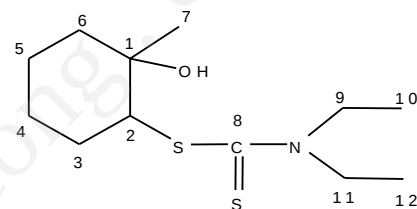


Hd

Hc



RMN ^1H



C₁

C₄

C₂

C₃

C₉, C₁₁

C₆

C₅

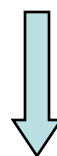
C₁₀, C₁₂

C₇

C₈

RMN ^{13}C

MỘT DẠNG ĐỒNG PHÂN DUY NHẤT



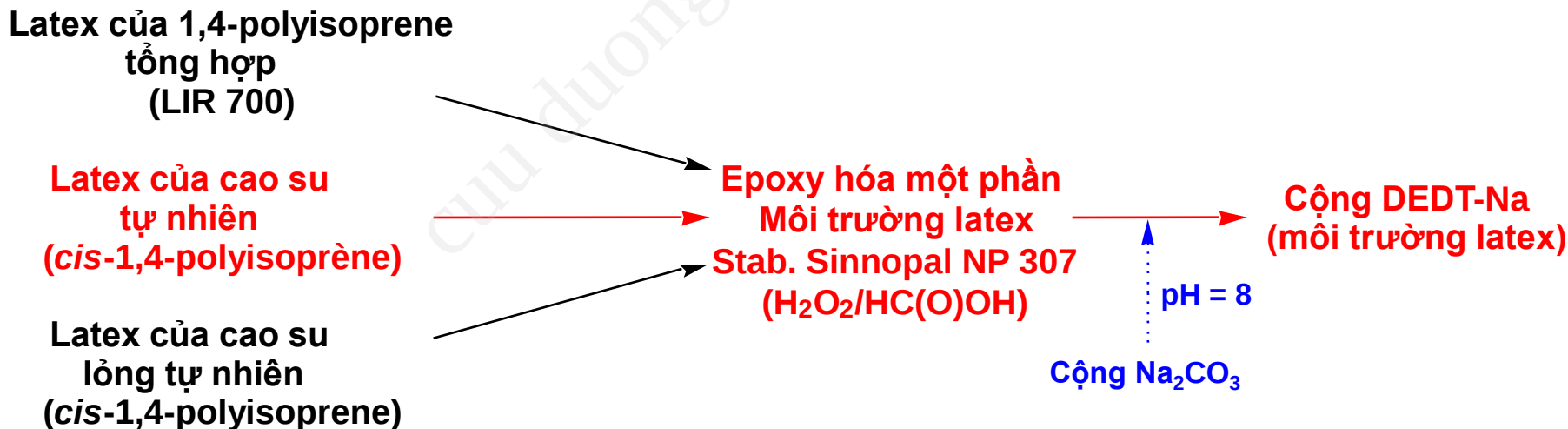
ADDITION RÉGIOSÉLECTIVE ET STÉRÉOSÉLECTIVE

KHÁI QUÁT CÁC QUÁ TRÌNH ĐÃ TIẾN HÀNH TRÊN 1,4-POLYISOPRENE

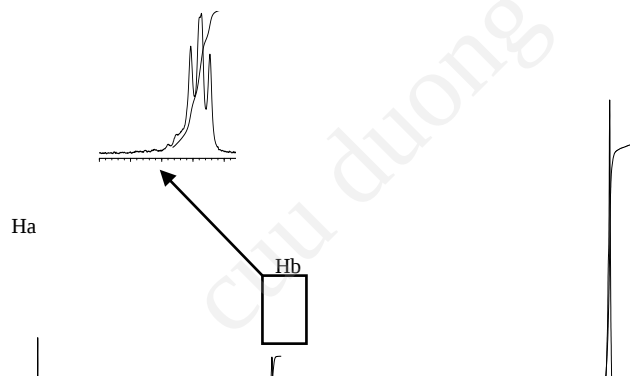
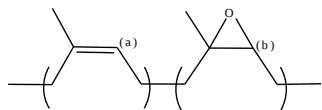
- Trong dung dịch



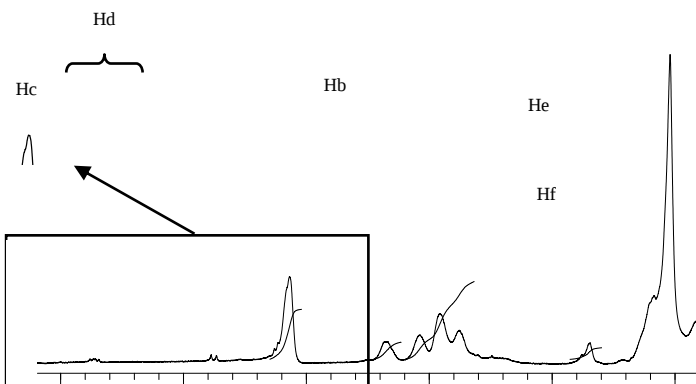
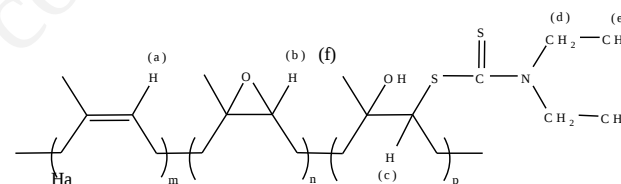
- Trong môi trường latex :



PHÂN TÍCH PHỔ RMN ^1H CỦA CAO SU TỰ NHIÊN CÓ GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE (TỔNG HỢP TRONG MÔI TRƯỜNG LATEX)

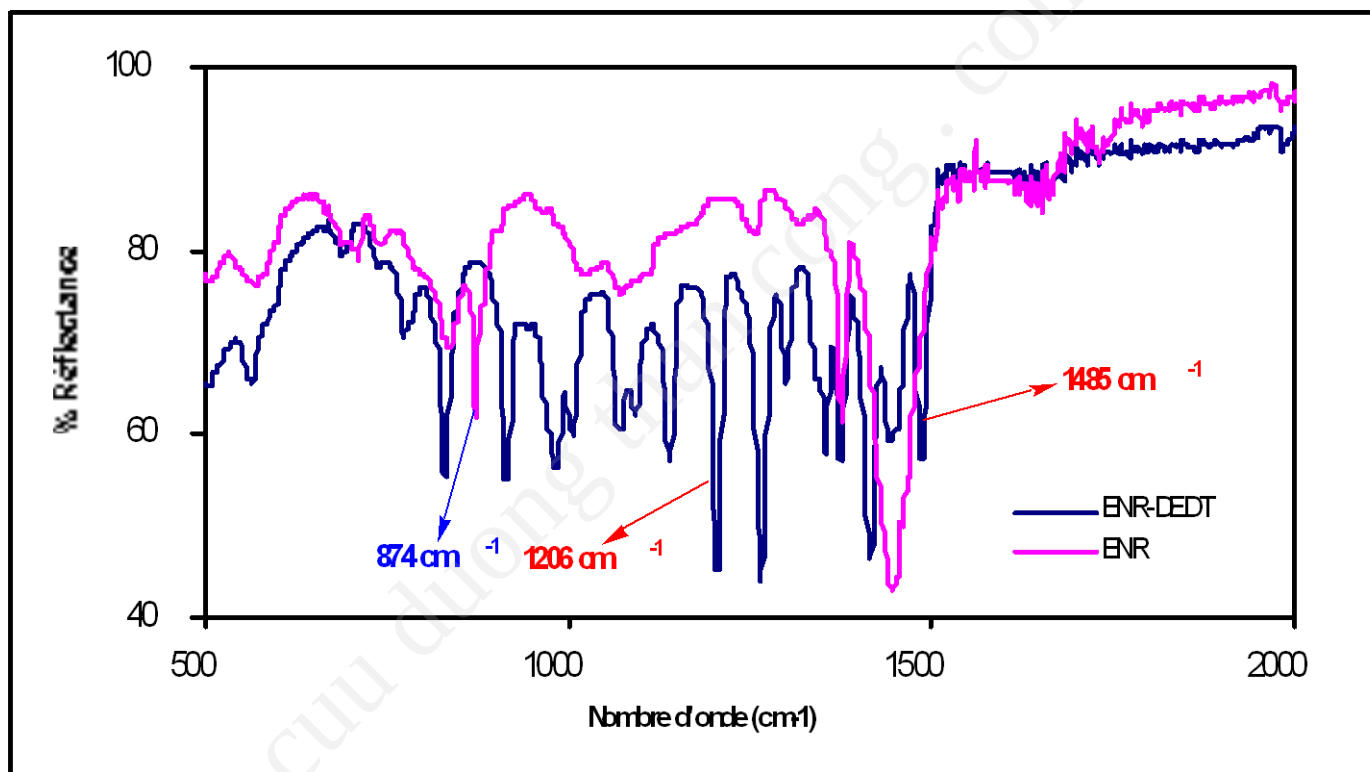


**Phổ RMN ^1H của cao su epoxy ban đầu
(hàm lượng epoxy : 37,5 %)**



**Phổ RMN ^1H của cao su có gắn nhóm
N,N-dithyldithiocarbamate thu được sau 96 h**

PHÂN TÍCH PHỔ IR CỦA CAO SU TỰ NHIÊN CÓ GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE (TỔNG HỢP TRONG MÔI TRƯỜNG LATEX)

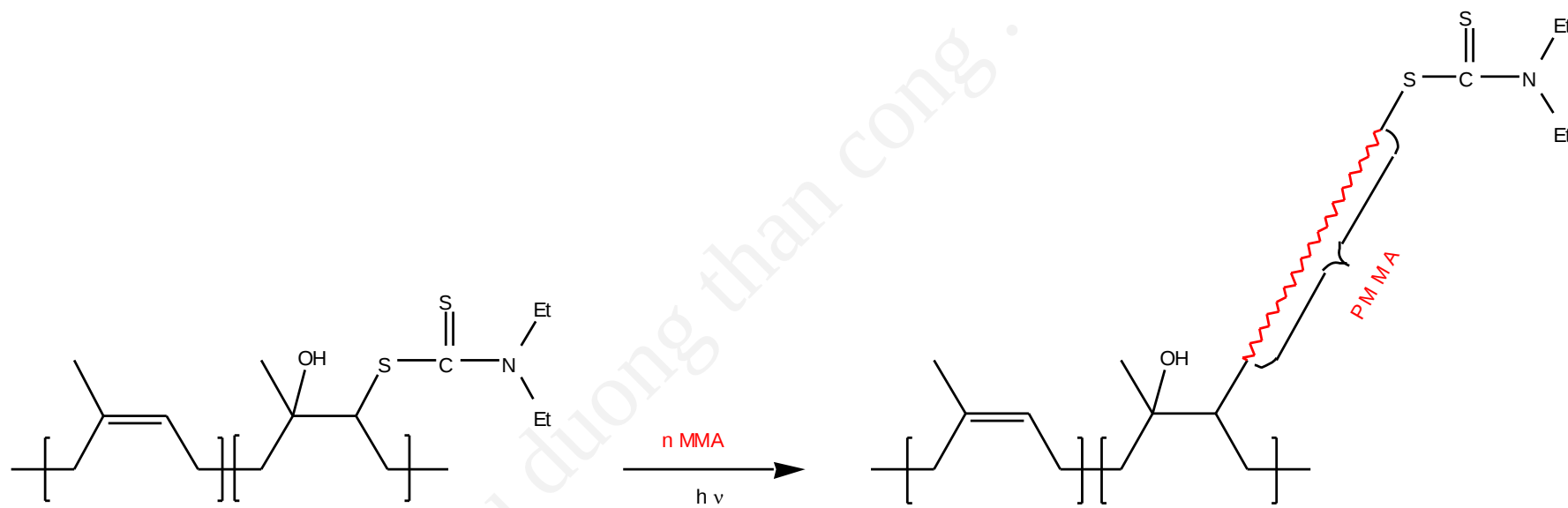


Xuất hiện dải hấp thụ ở 1207 và 1485 cm^{-1} (dao động hóa trị $\nu_{\text{N-C(S)}}$).

Giảm cường độ dải hấp thụ ở 874 cm^{-1} (dao động hóa trị $\nu_{\text{C-O-C}}$ oxirane *cis*).

Khẳng định quá trình cộng N,N-diethyldithiocarbamate de sodium trihydrate lên vòng oxirane đã xảy ra.

TRÙNG HỢP MMA QUANG KHƠI MÀO TỪ CAO SU TỰ NHIÊN CÓ GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE

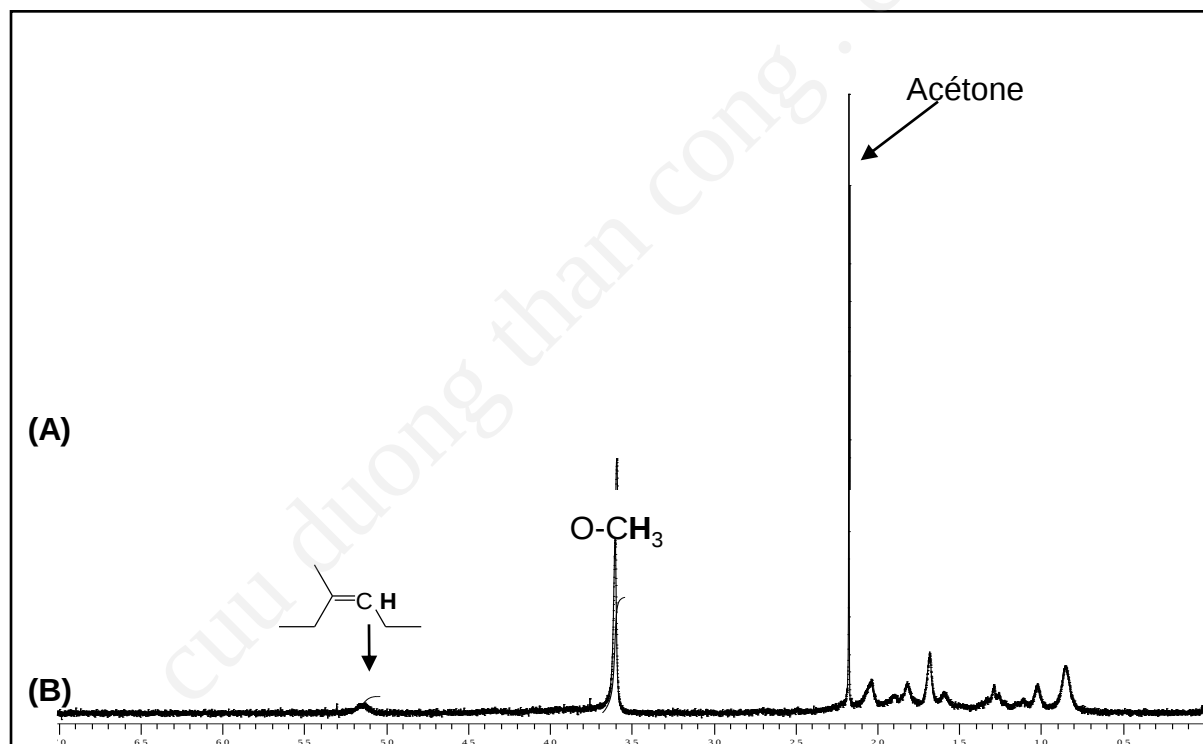


1,4-polyisoprene (cao su tự nhiên,
polyisoprene tổng hợp) có gắn nhóm
N,N-diethyldithiocarbamate

Poly(isoprene-g-MMA)

TRÙNG HỢP MMA QUANG KHƠI MÀO TỪ CAO SÚ TỰ NHIÊN CÓ GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE

TRÙNG HỢP TRONG MÔI TRƯỜNG MMA



(A) : phần tan trong acétone

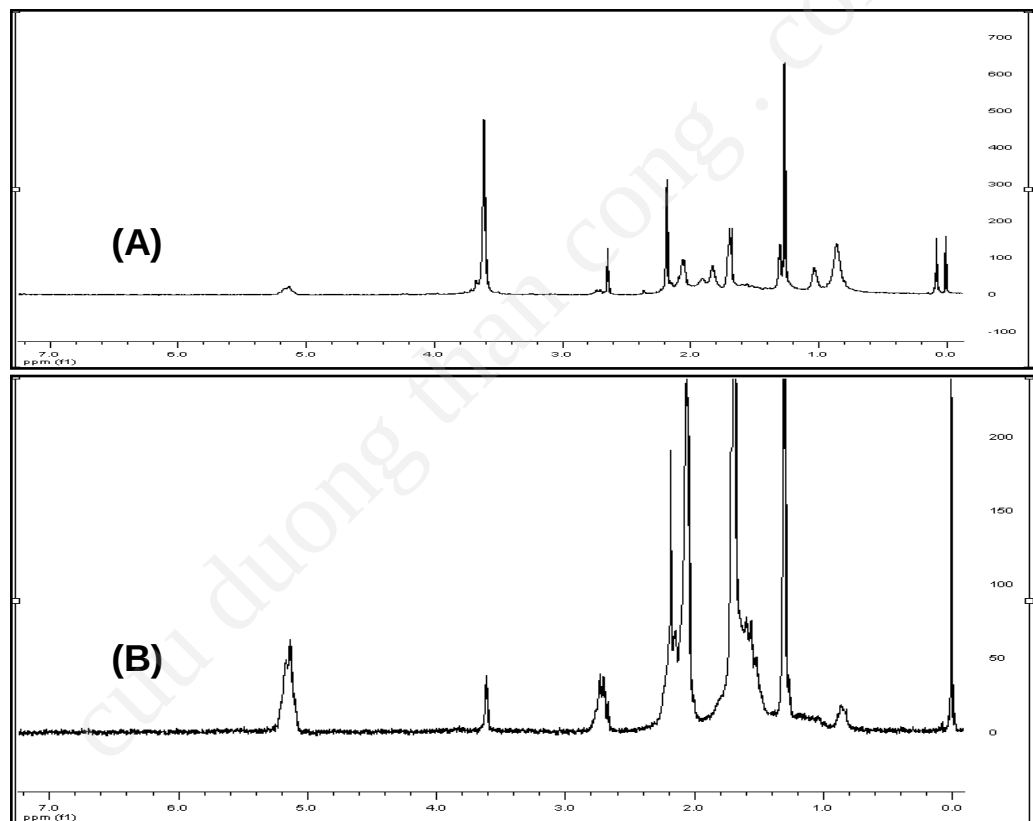
(B): phần không tan trong acétone

😊 $\overline{DP}_n$ của nhánh ghép = 10,3 sau 3 h chiếu xạ ; copolymer/homopolymer = 62:38

-Điều kiện: chiếu xạ với đèn BIOBLOCK 100 W, 365 nm, đặt đèn cách hệ thống phản ứng 10 cm, [MMA]/[chất khơi mào] = 300 mol.mol⁻¹, nhiệt độ phòng.

TRÙNG HỢP MMA QUANG KHƠI MÀO TỪ CAO SỰ TỰ NHIÊN CÓ GẮN NHÓM N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE

TRÙNG HỢP TRONG MÔI TRƯỜNG LATEX



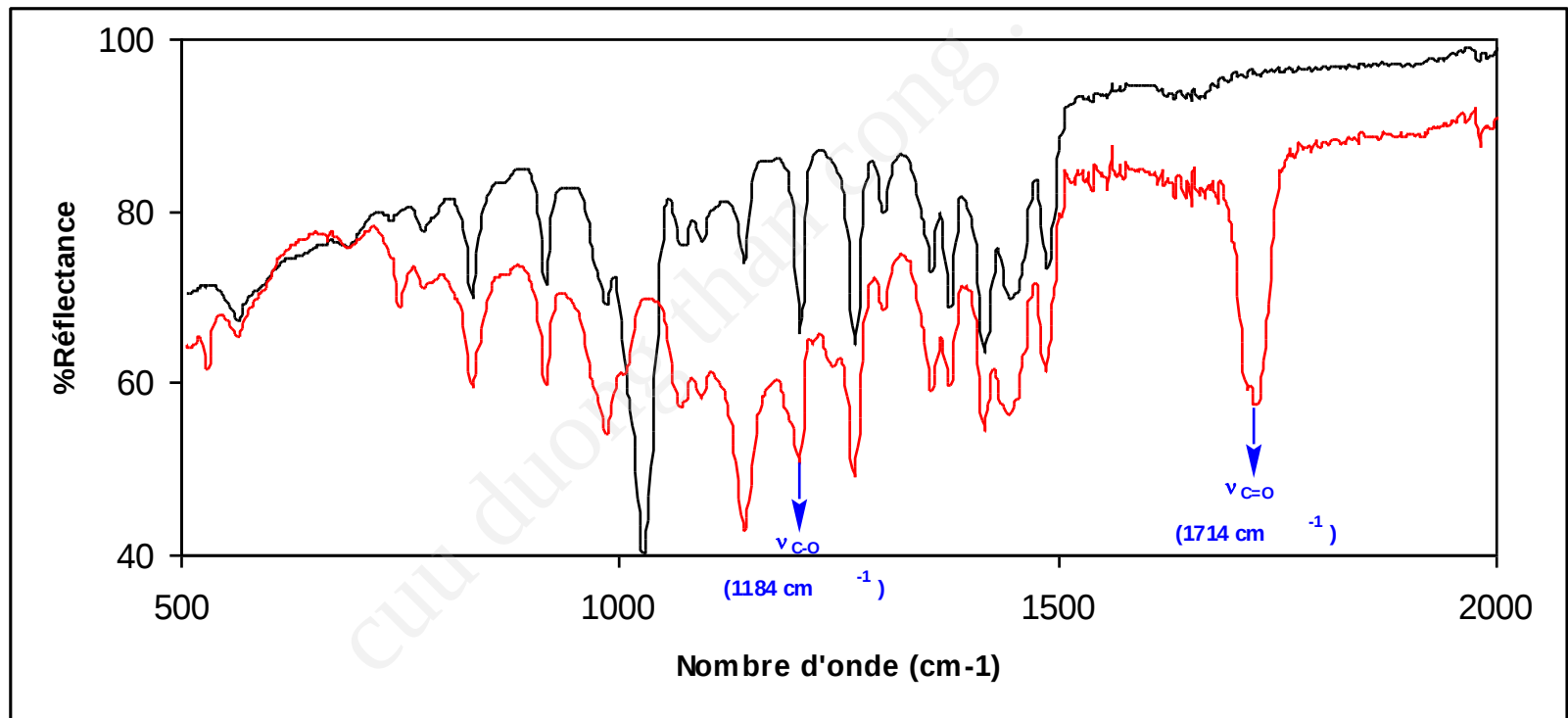
(A) : Fraction soluble dans l'acétone (B): Fraction insoluble dans l'acétone



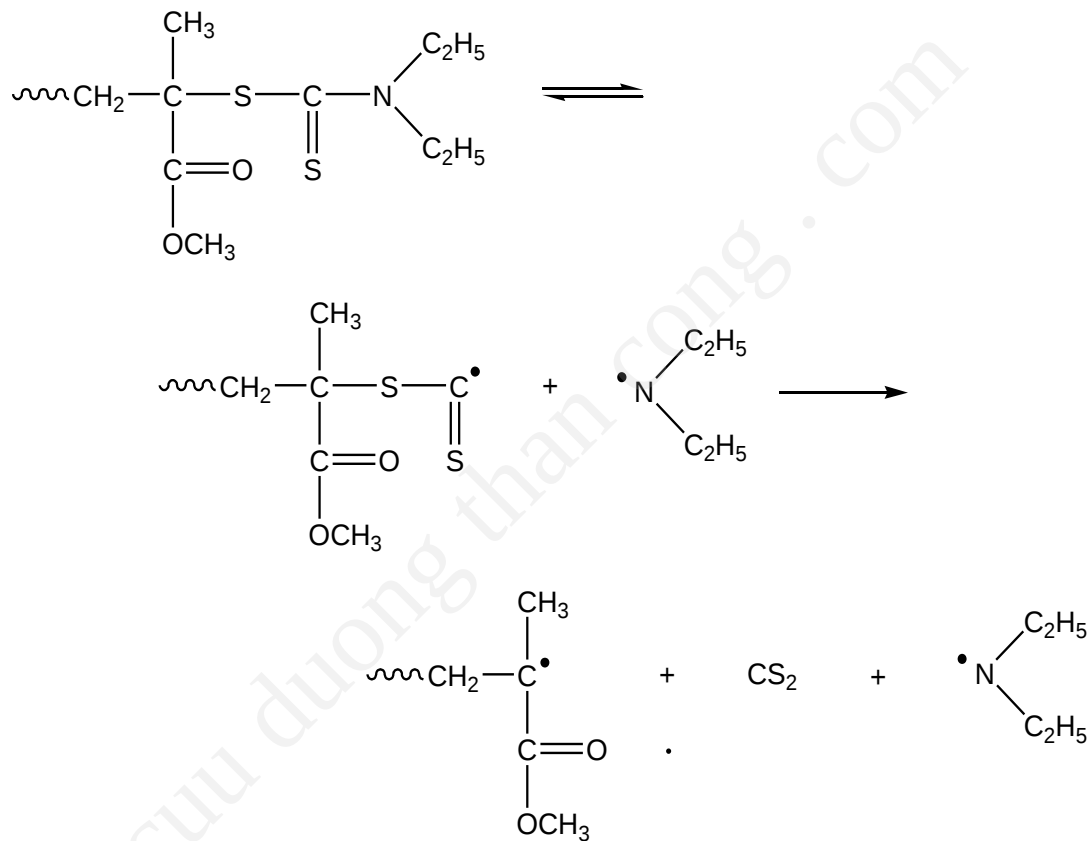
$\overline{DP}_n$ của nhánh ghép = 3,4 sau 10 h chiếu xạ ; copolymer/homopolymer = 92:8.

-Điều kiện: chiếu xạ với đèn BIOBLOCK 100 W, 365 nm, đặt đèn cách hệ thống phản ứng 10 cm, [MMA]/[chất khơi mào] = 100 mol.mol⁻¹, nhiệt độ phòng.

PHÂN TÍCH PHỔ I.R. CỦA CAO SU TỰ NHIÊN GHÉP PMMA



- Cao su tự nhiên gắn nhóm N,N-diethyldithiocarbamate
- Cao su tự nhiên ghép PMMA



sự phân hủy gốc N,N-diethyldithiocarbamate trong quá trình trùng hợp quang hóa MMA khơi mào bằng các dẫn xuất N,N-diethyldithiocarbamate*

* S. R. Turner and R. W. Blevins, *Macromolecules*. **23**, 1856 (1990)

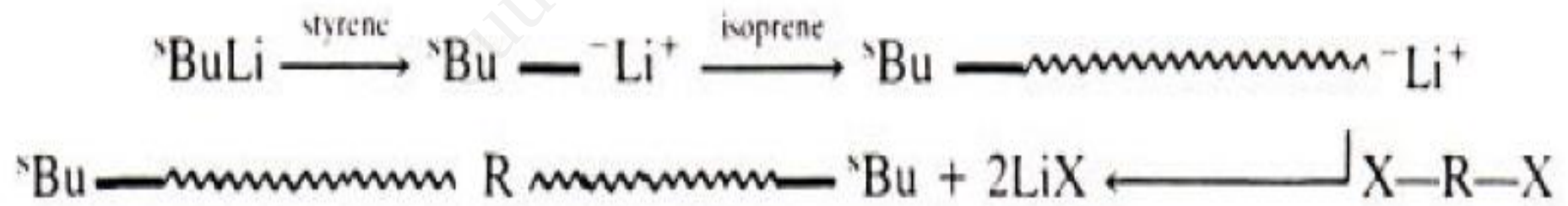
Block copolymers

- **The most convenient way** : Use of living polymers : Formation of living homopolymer A (PA)
- Polymerization of monomer B initiated by living PA, PA-*block*-PB or AB diblock copolymer
- Living polymer must be capable of efficiently initiating polymerization of the 2nd monomer

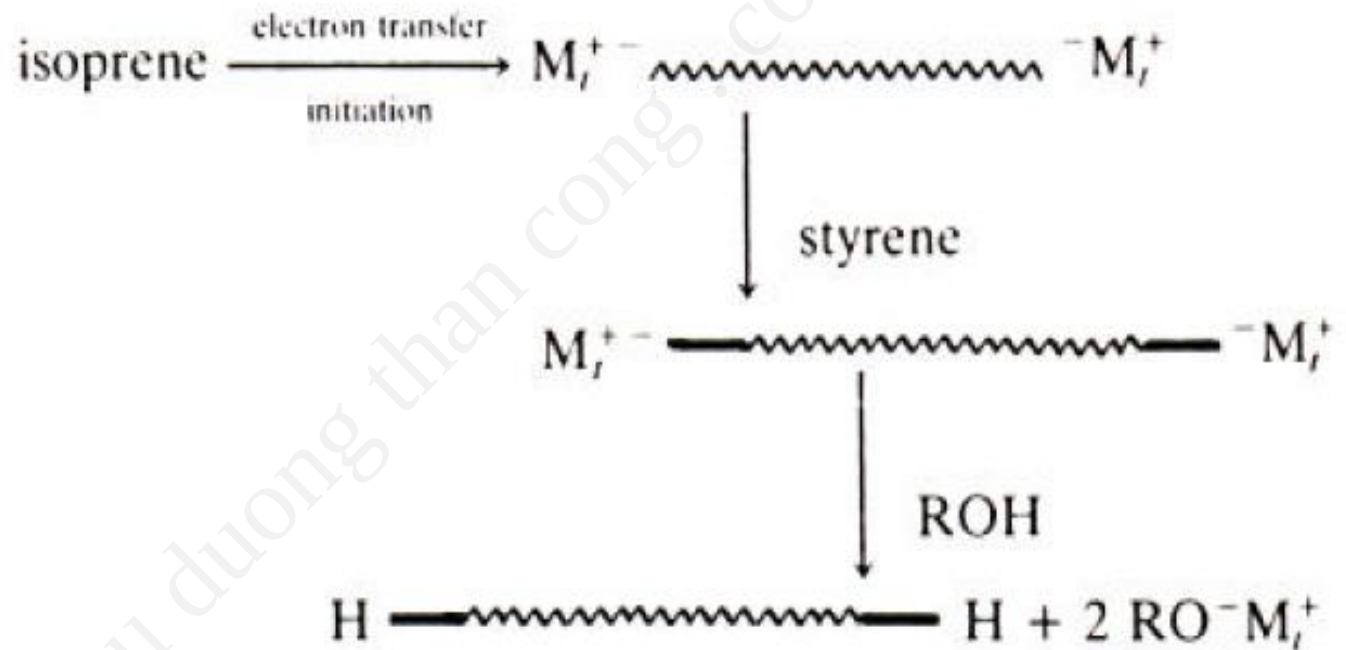
The less reactive monomer should be polymerized first

- Preparation of ABA triblock copolymer by anionic living polymerization

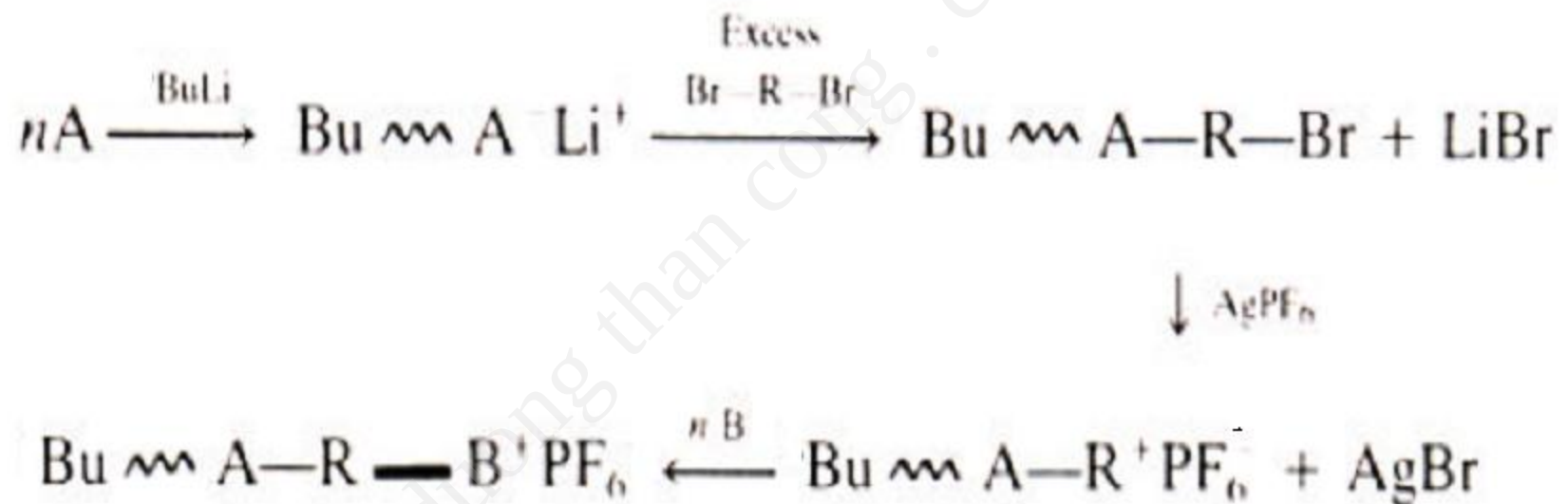
In non polar solvent (e.g., benzene), styrene is less reactive



In polar solvent (e.g., THF), isoprene is less reactive



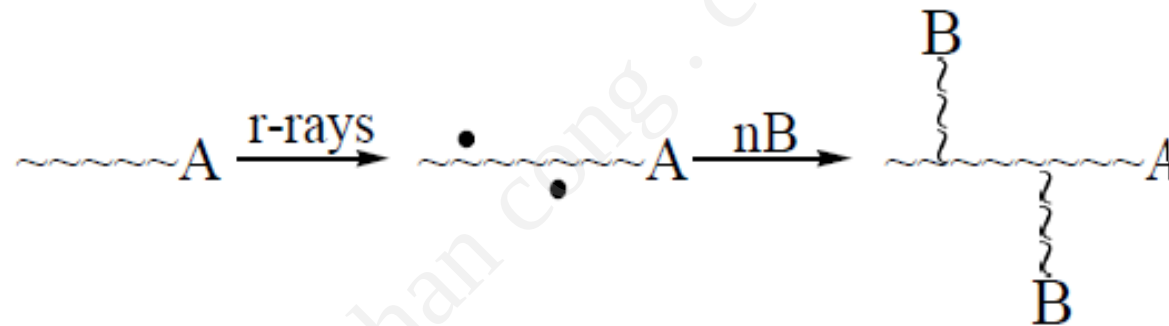
Transformation of active center



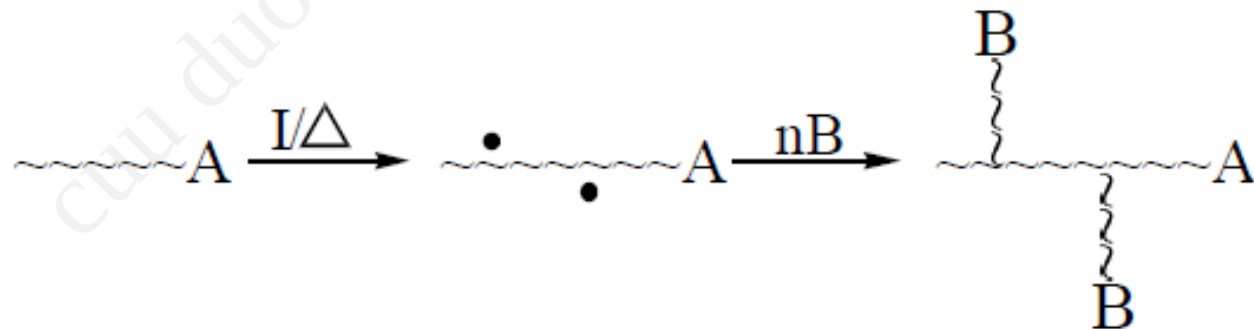
anionic $\rightarrow$ cationic, cationic $\rightarrow$ anionic, anionic $\rightarrow$ radical

Graft copolymers

- High-energy radiation (γ -ray, UV, lasers, etc.)



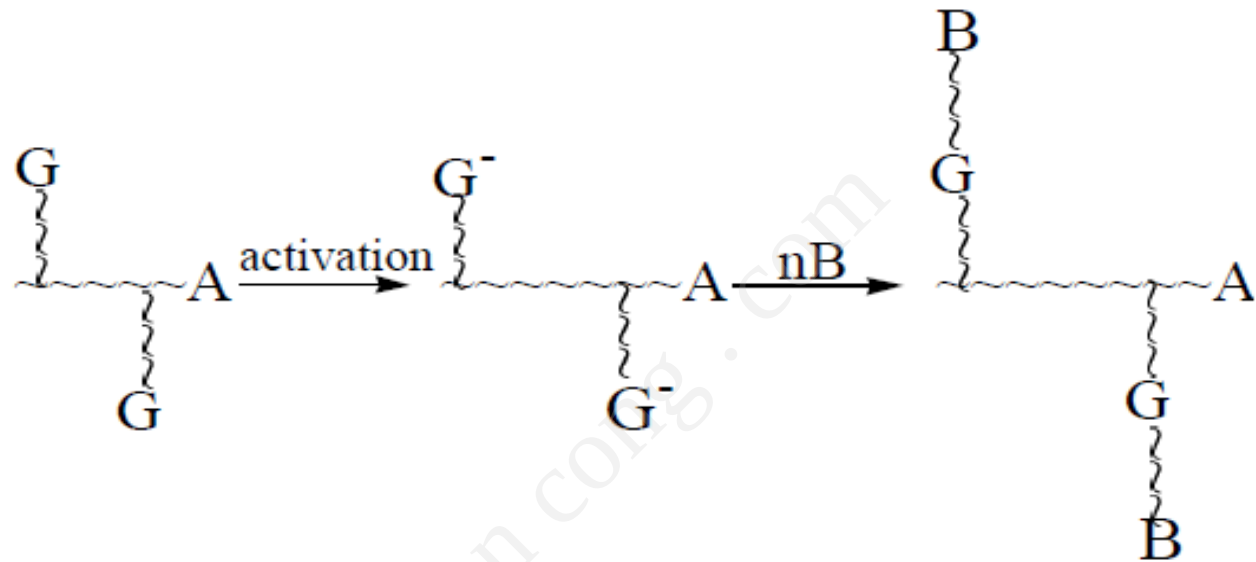
- Thermal initiation in the presence of a radical initiator



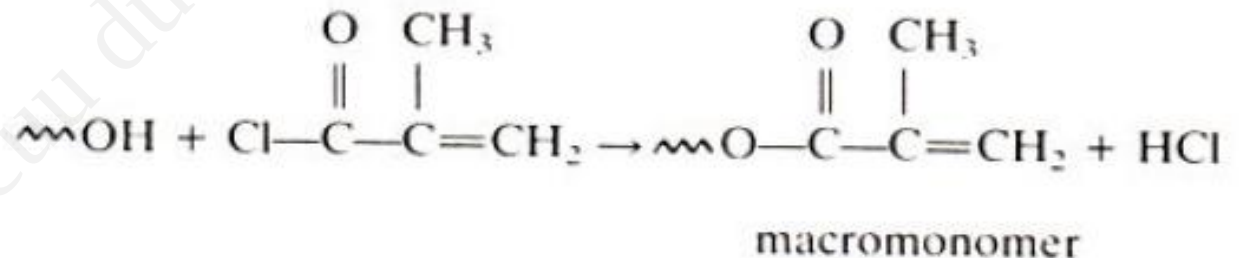
Not well-defined

Mixture of graft copolymer and homopolymer

- Side groups

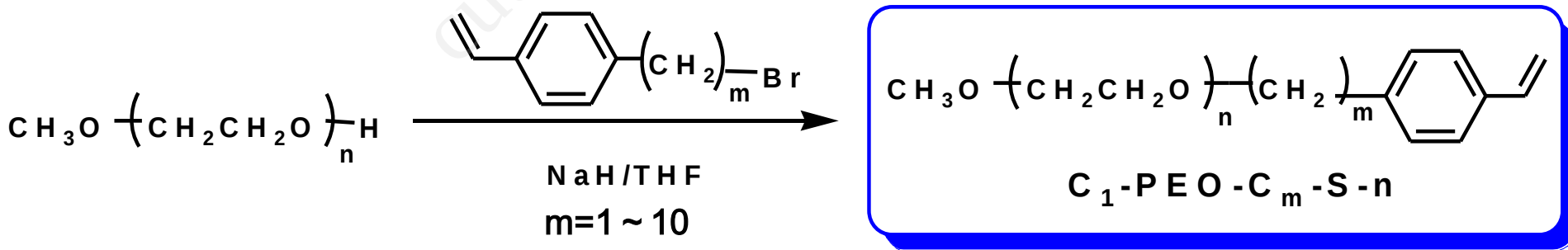
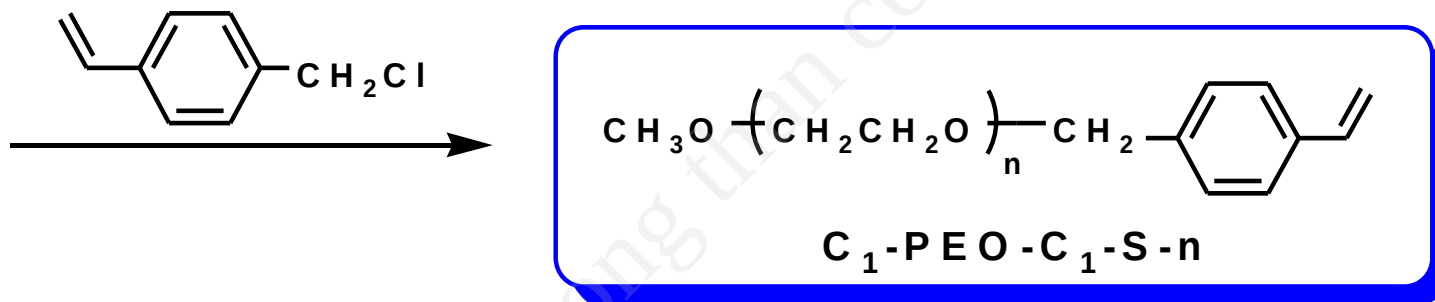
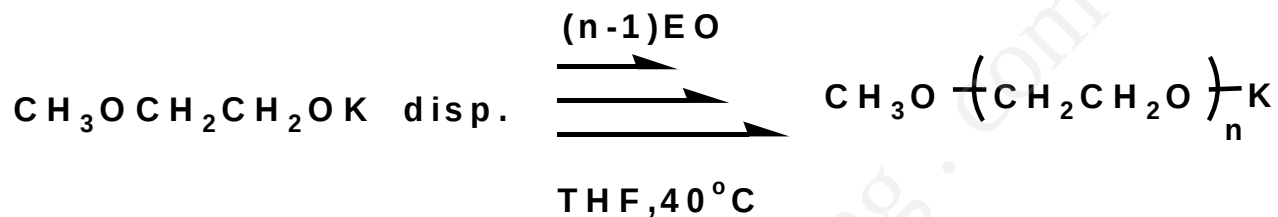


- Macromonomers

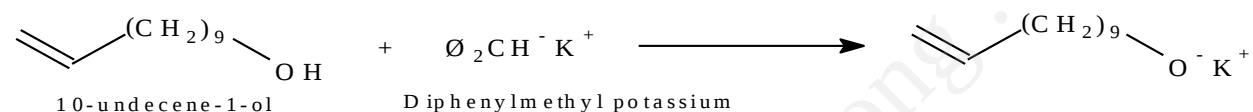


Chain copolymerization with another ethylenic monomer

Synthesis of Macromonomers



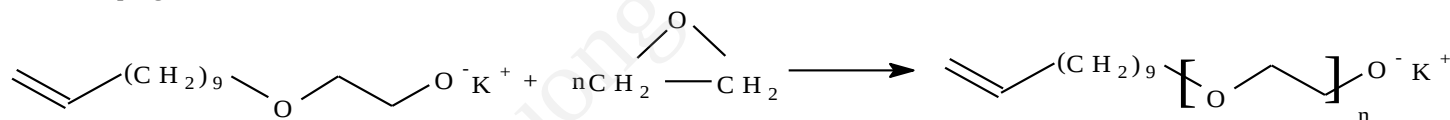
Anionic Polymerization of Oxirane



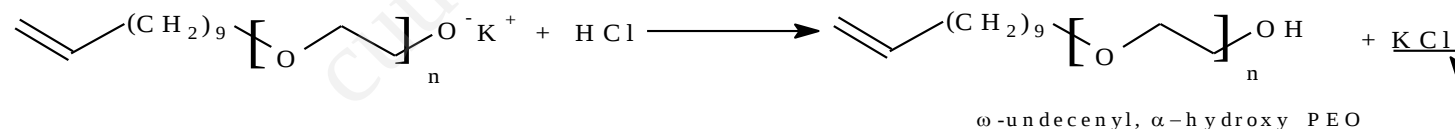
Initiation



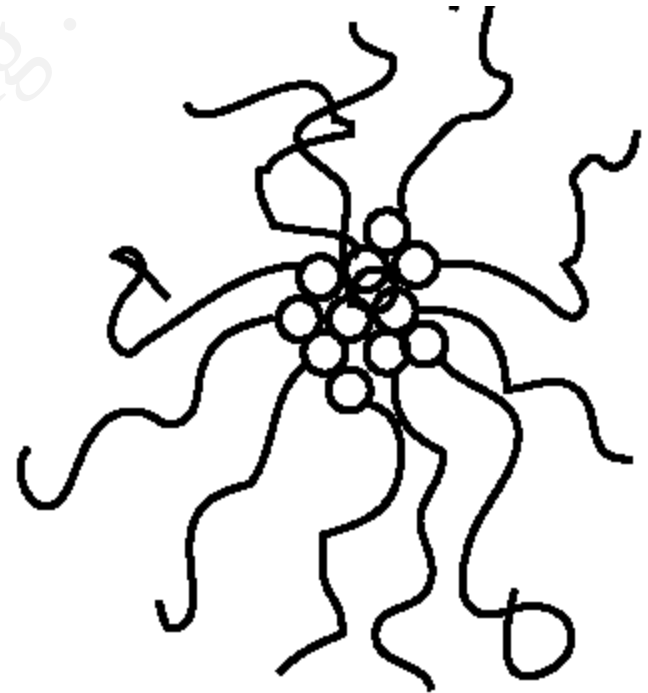
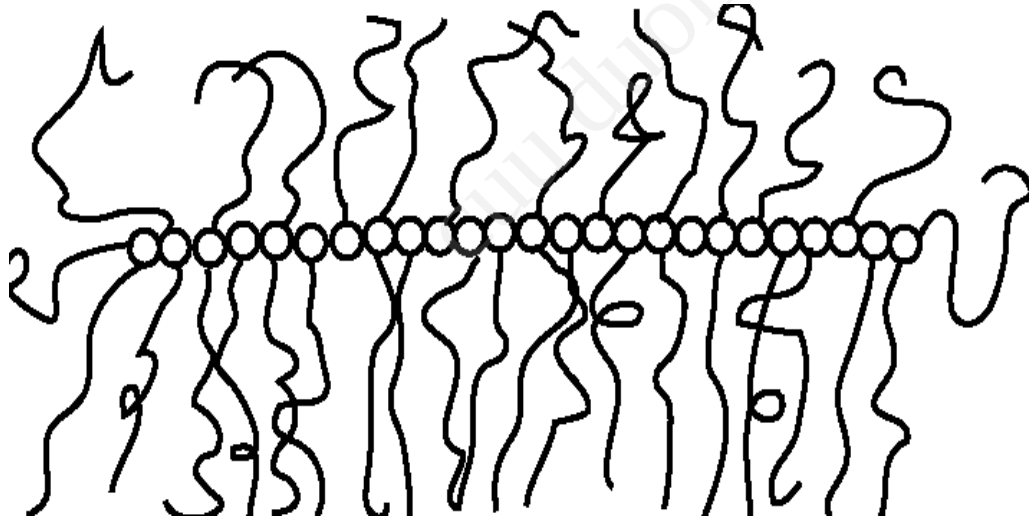
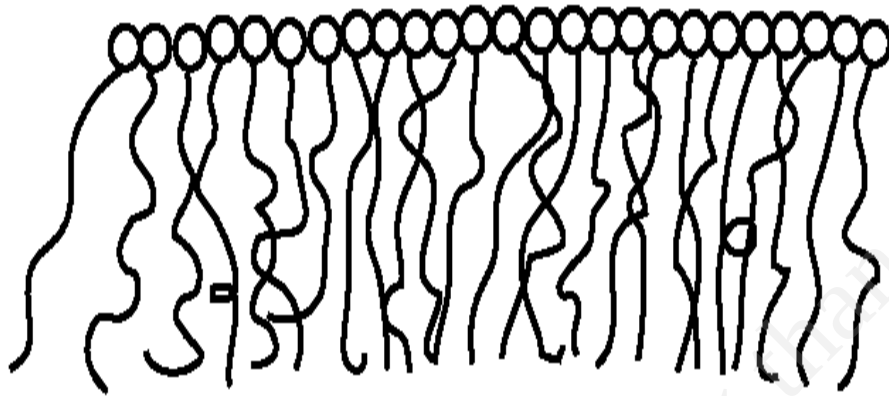
Propagation



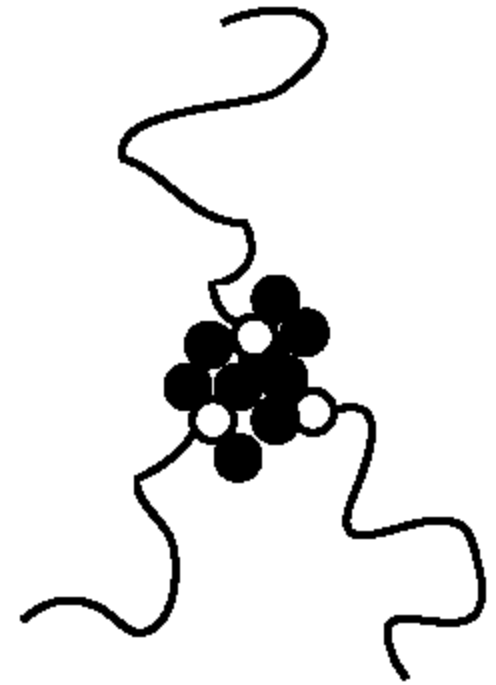
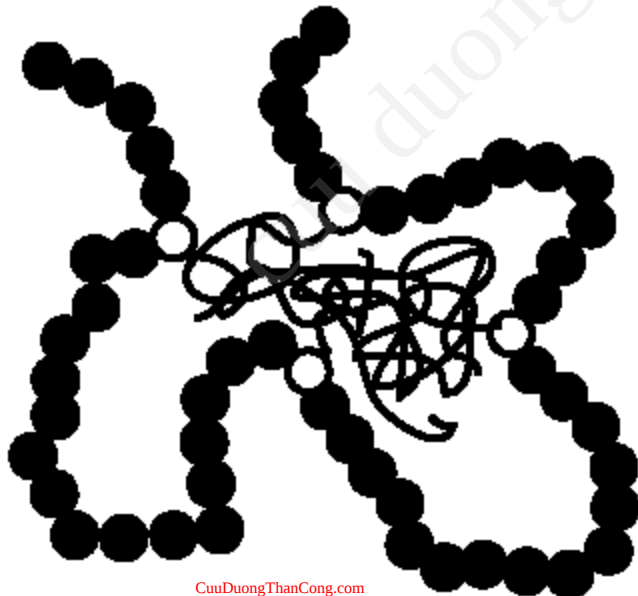
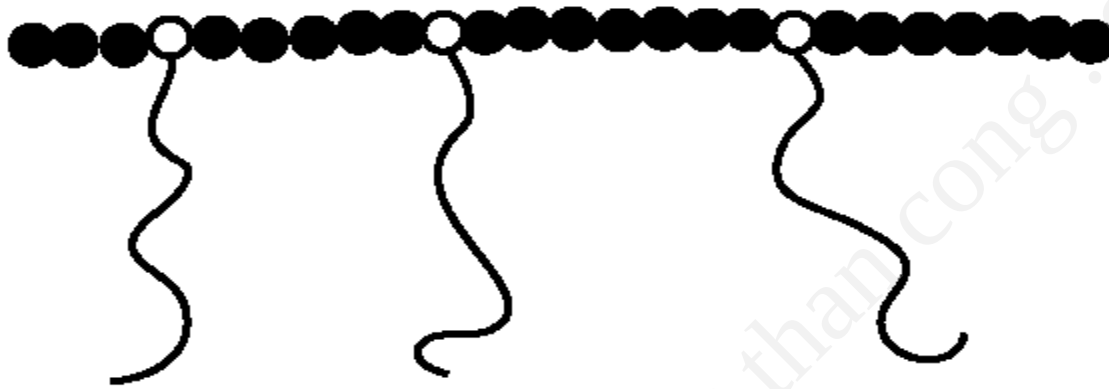
Termination

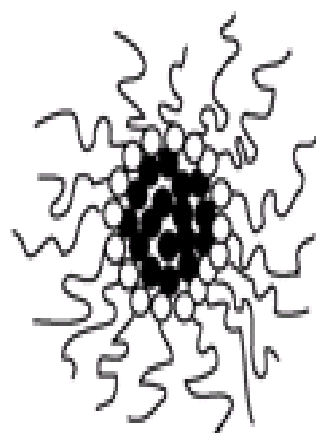


: Macromonomer

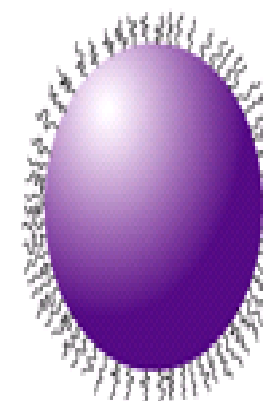
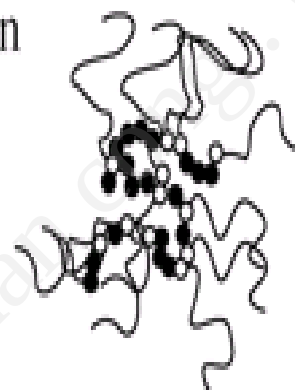


○: Macromonomer
●: Comonomer





Dispersion or Emulsion
Copolymerization



~○: Macromonomer

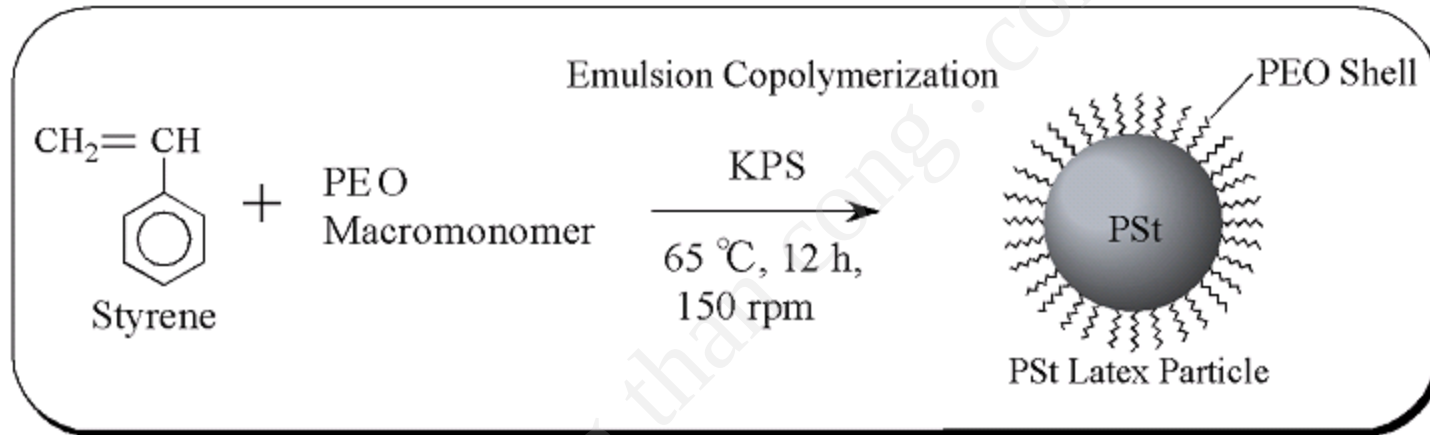
●: Comonomer

Sterically
Stabilized
Nanoparticle

K. Ito, S. Kawaguchi, "Poly(macromonomers) Homo- and Copolymerization", *Advance in Polymer Science*, **142**, 129-178(1999)

S. Kawaguchi, K. Ito "Dispersion Polymerization", *Advance in Polymer Science*, **175**, 317-346(2005).

Emulsion Polymerization



PEO Macromonomers

