



CHƯƠNG III

TRÙNG HỢP GỐC TỰ DO

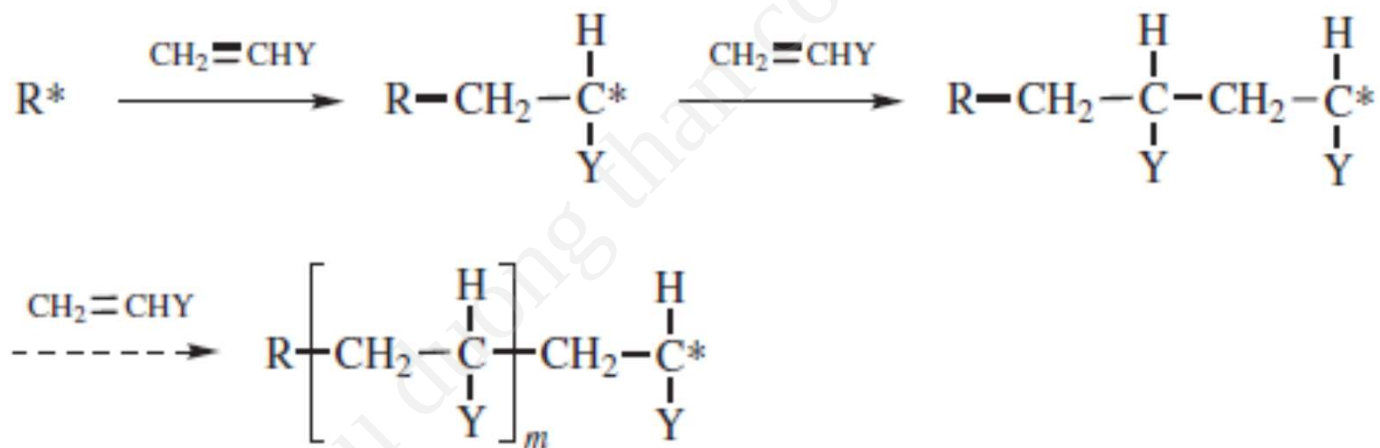


CHAIN POLYMERIZATION TRÙNG HỢP DÂY CHUYỀN





Tâm hoạt động : gốc tự do, anion, cation



Phản ứng trùng hợp dây chuyền

- TRÙNG HỢP GỐC TỰ DO:

CKM là gốc tự do, tâm phát triển mạch là gốc carbon

- TRÙNG HỢP CATION:

CKM là acid, tâm phát triển mạch là gốc carbocation

- TRÙNG HỢP ANION:

CKM là tác nhân thân hạch, tâm phát triển mạch là gốc carbanion

Phản ứng trùng hợp gốc tự do

Đặc trưng tổng quát

- Cơ chế dây chuyền
- Tâm hoạt động trên mạch đang phát triển
- Chất khơi mào: gốc tự do
- Hoạt tính gốc tự do

Phản ứng trùng hợp gốc tự do

- 1. Khởi mào
- 2. Phát triển mạch
- 3. Truyền mạch
- 4. Tắt mạch

1. Chất khơi mào

- Chọn chất khơi mào lý tưởng: ổn định ở T phòng, phân hủy nhanh ở T phản ứng.
- Tốc độ phân hủy (k_d) của CKM (T, dung môi, pH)
- Thời gian bán sinh ($t_{1/2}$) của CKM (10h)
- Hiệu quả và giá cả
- Lượng CKM (2,5 – 5%)

CKM $\Rightarrow$ Góc tự do

- Đứt nối đồng giải $\rightarrow$ góc tự do
- Nhiệt độ tạo góc tự do $< 150^{\circ}\text{C}$
- Tránh tiếp xúc góc tự do có thể khơi mào ở nhiệt độ thường, T thấp $\rightarrow$ gây ung thư
- Góc tự do bền dễ tạo ra nhưng khó phản ứng
- Góc bền khi có yếu tố làm góc tự do bất định hướng: cộng hưởng, có nhóm cho và đẩy, lập thể

1. Sự khơi mào

1a. Khơi mào hóa học

1b. Khơi mào quang hóa

1c. Khơi mào do bức xạ

1d. Tự khơi mào

1e. PP khác: điện phân, siêu âm, plasma

1. Sự khơi mào

1a. Khơi mào hoá học



Sự phân hủy chất
KM

Hoặc dưới tác dụng của nhiệt độ

Hoặc thông qua phản ứng hóa học

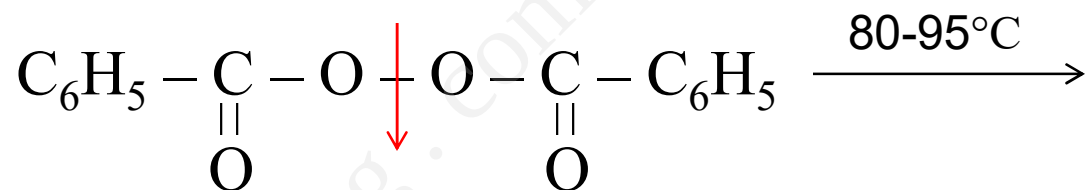
Chất khơi mào nhiệt

- Azo Compounds
- Inorganic Peroxides
- Organic Peroxides

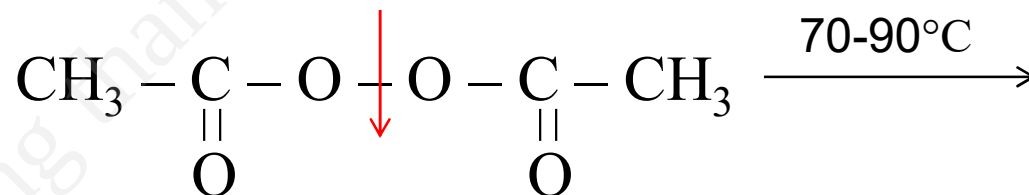
Số lượng CKM nhiệt khá hạn chế do phải chứa nối đôi có năng lượng phân ly trong khoảng 100-170 kJ/mol.

* Peroxydes

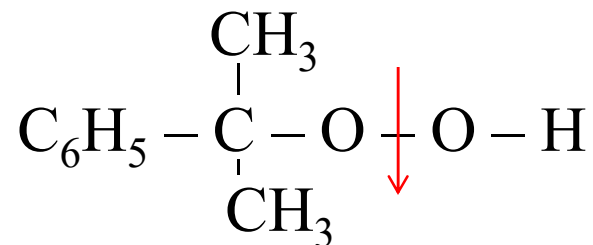
Peroxyde benzoyle



Peroxyde acétyle



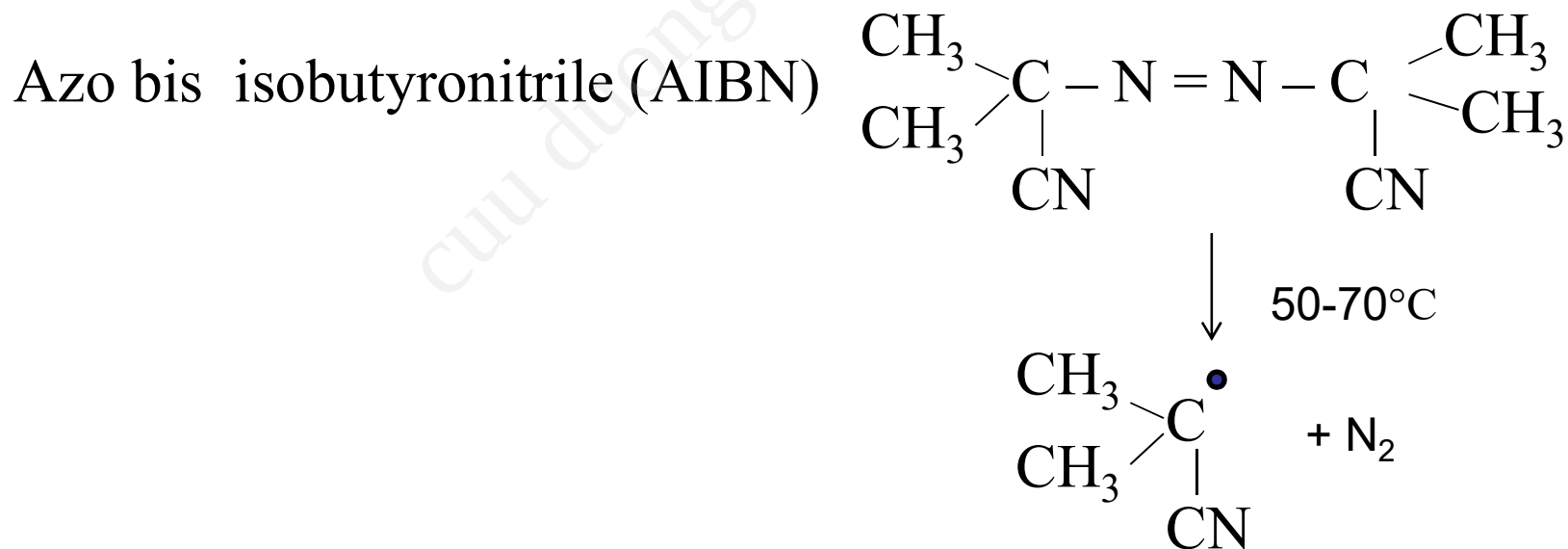
Hydroperoxyde cumène



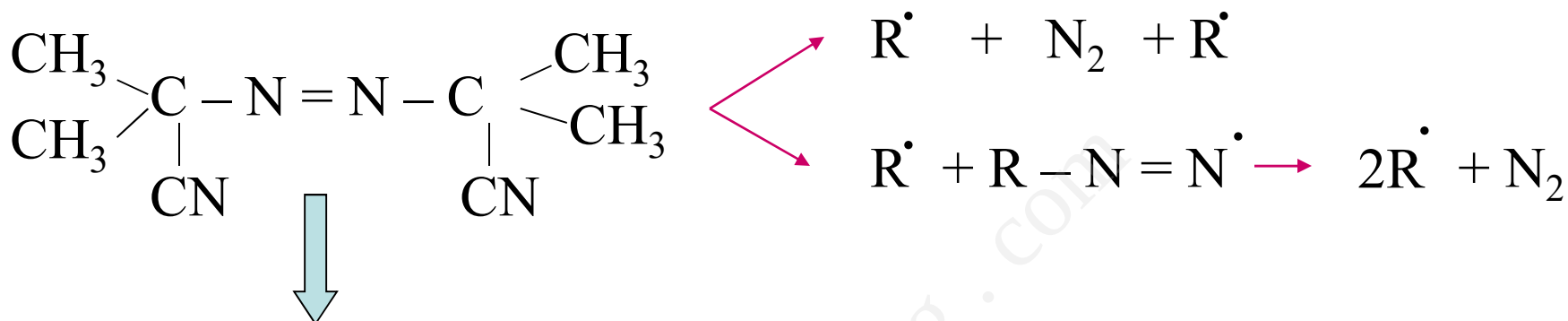
* Inorganic Peroxydes

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	<u>Ammonium persulfate</u>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<u>Hydroxymethanesulfinic acid monosodium salt dihydrate</u>
$\text{KO}-\text{SO}_3-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3-\text{OK}$	<u>Potassium persulfate</u>
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	<u>Sodium persulfate</u>

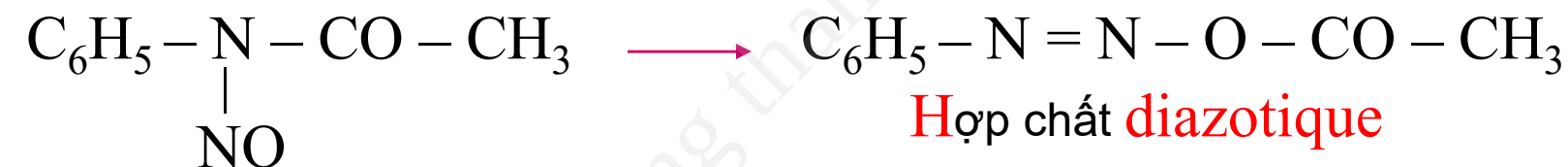
*** Hợp chất có chứa N**



*** Hợp chất chứa N**



Phân hủy dễ dàng khoảng 50 – 60°C

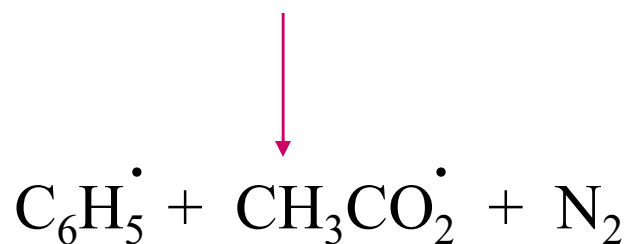


N- nitrosoacétanillide

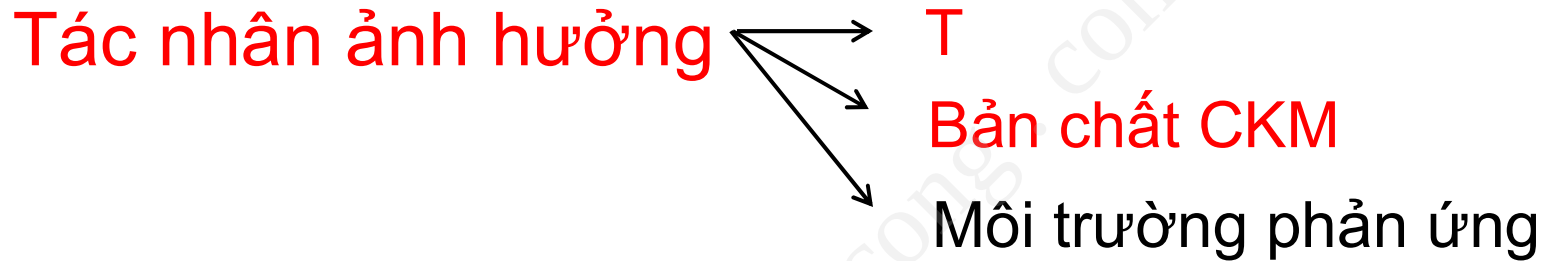
Phân hủy ở T thấp

(~ 0°C)

Hợp chất diazotique



Chất khơi mào nhiệt



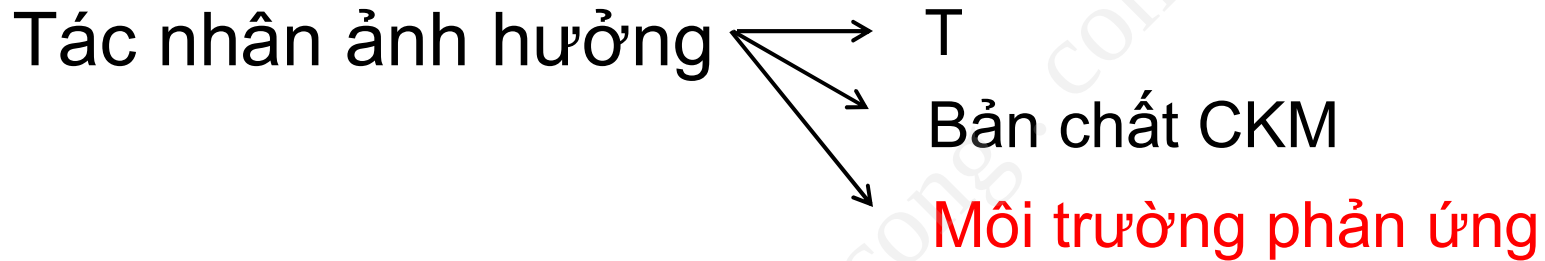
AIBN, $70^{\circ}\text{C} \rightarrow t_{1/2} = 4,8\text{h}$, dm toluen

AIBN, $50^{\circ}\text{C} \rightarrow t_{1/2} = 74\text{h}$, dm toluen

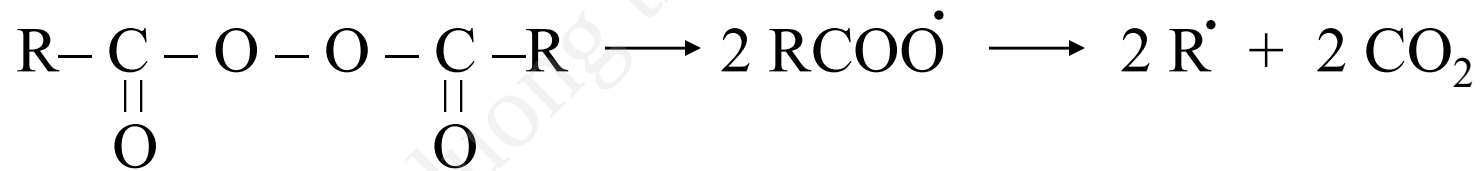
AIBN, $100^{\circ}\text{C} \rightarrow t_{1/2} = 7,2\text{ph}$, dm toluen

Tốc độ phân hủy Acyl peroxid lớn hơn Alkyl peroxid

Chất khơi mào nhiệt

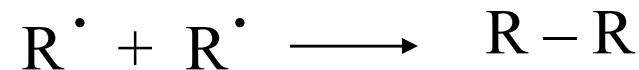
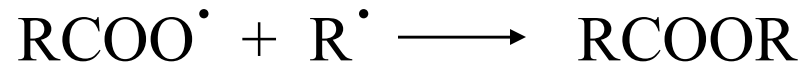


* Trường hợp peroxydes

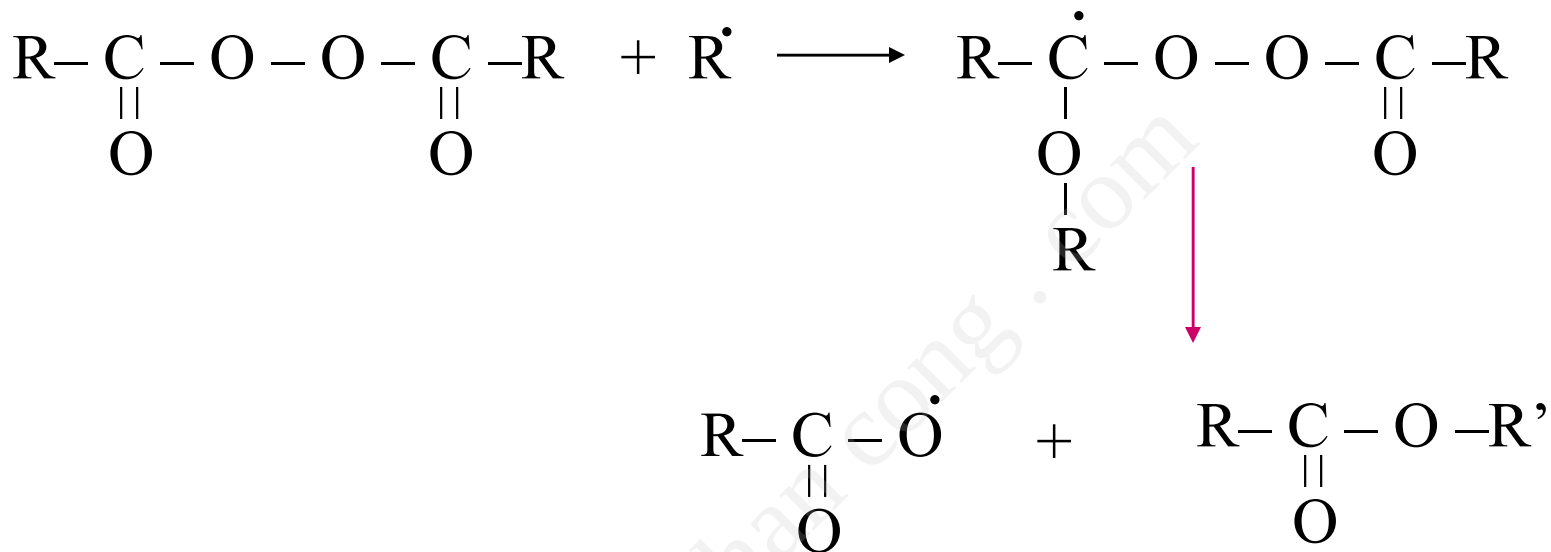


Hiệu ứng “lồng”

Làm giảm tính hiệu quả của chất khơi mào



Ngoài ra



Mất 2 gốc tự do cho mỗi loại phản ứng → hiệu quả khơi mào giảm

Khởi mào bởi phản ứng REDOX

- Sự phân hủy của chất khởi mào thông qua phản ứng hóa học

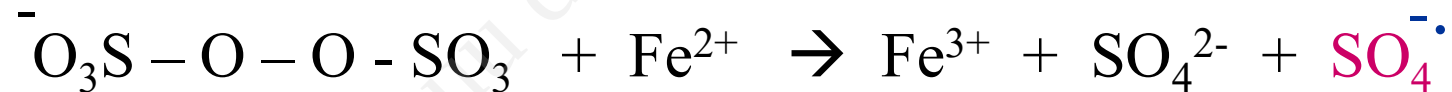
Ex : phản ứng oxyd hóa - khử (REDOX)

- Sử dụng phổ biến, đặc biệt là phản ứng trùng hợp nhũ tương

- Cho phép thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn là trường hợp phân hủy nhiệt chất khởi mào

$$\Delta H = 40 \text{ kJ/mol thay vì } 120 \text{ kJ/mol}$$

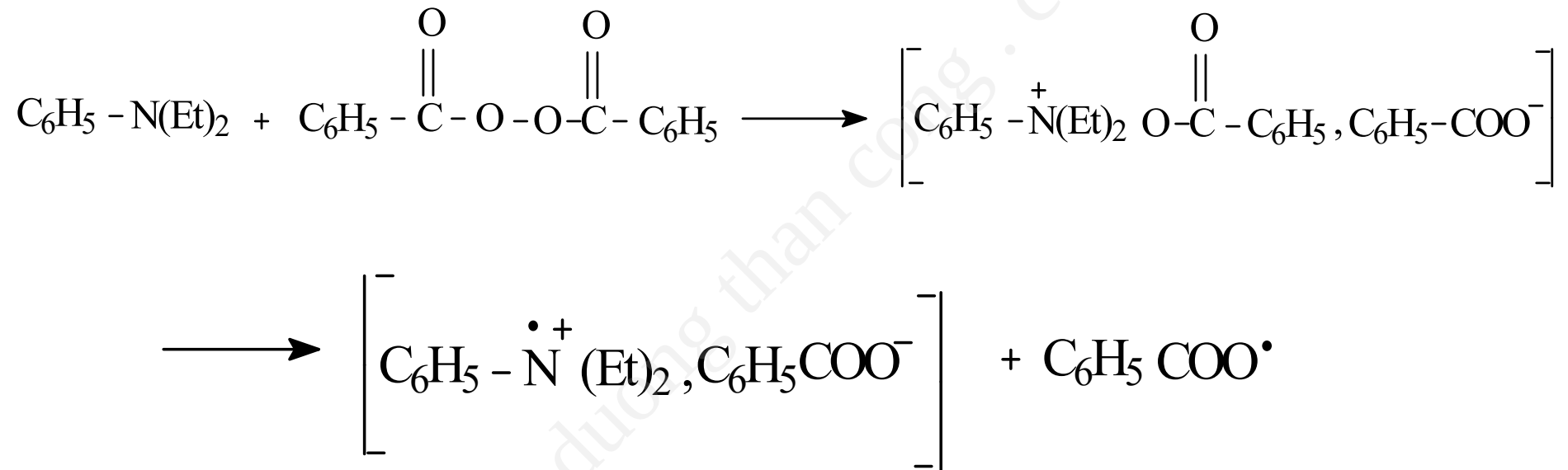
Peroxid và chất khử



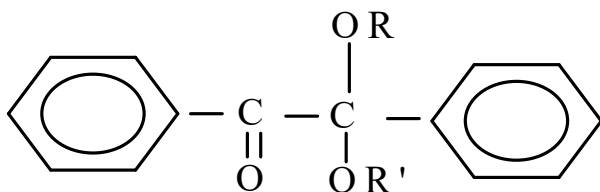
Peroxyde + Amin

- Nếu không có amin , HS vận tốc của peroxydbenzoyl là $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ở 90°C
(khởi mào do nhiệt)
- Nếu có N,N' diethylanilin: $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ở 60°C và $2,29 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ở 30°C

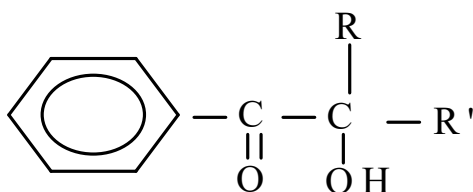
ion trung gian



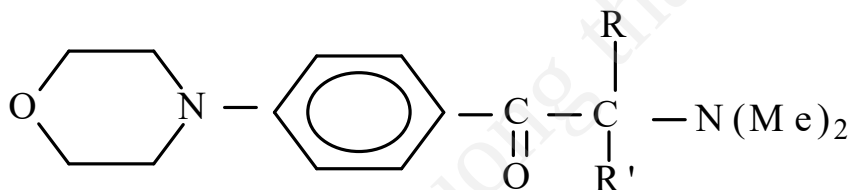
1b. Khơi mào quang hóa



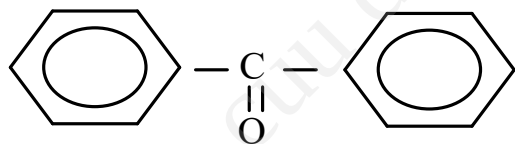
dicetal benzyl



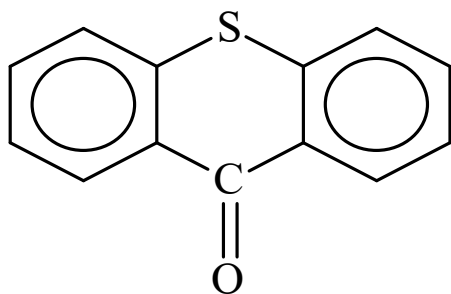
hydroxy alkylphenon



α - aminoceton



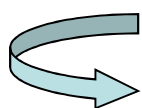
benzophenon



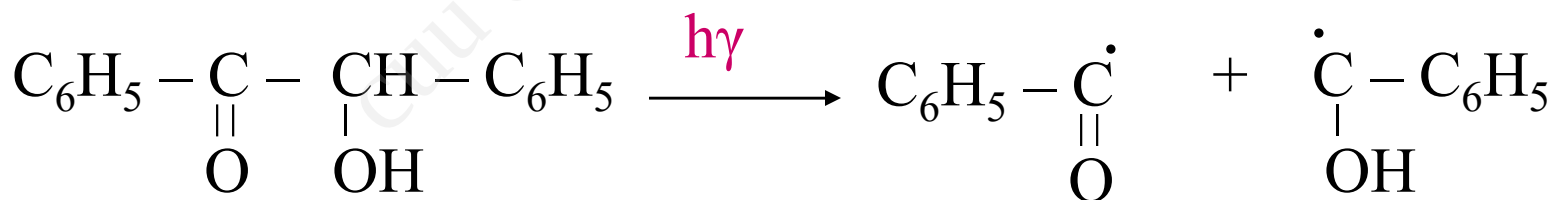
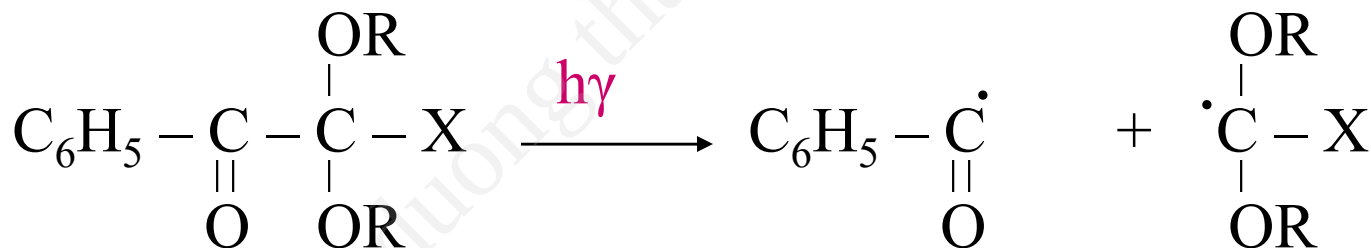
thioxanthon

TRƯỜNG HỢP 1:

***Chất khơi mào quang hóa bị cắt đứt đồng ly ở trạng thái kích thích**

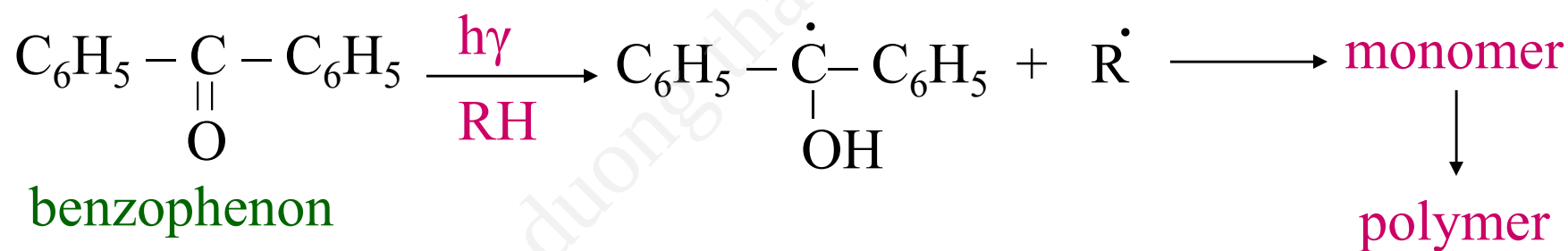


Tạo thành 2 gốc tự do



TRƯỜNG HỢP 2:

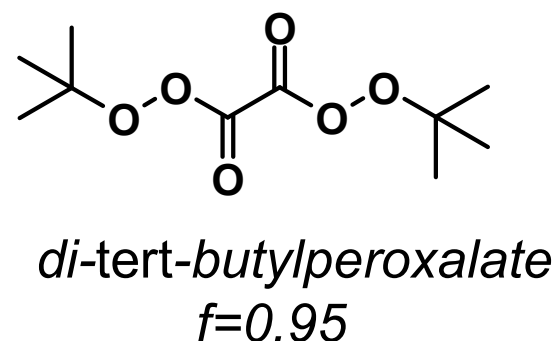
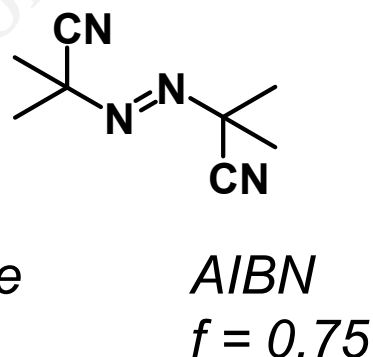
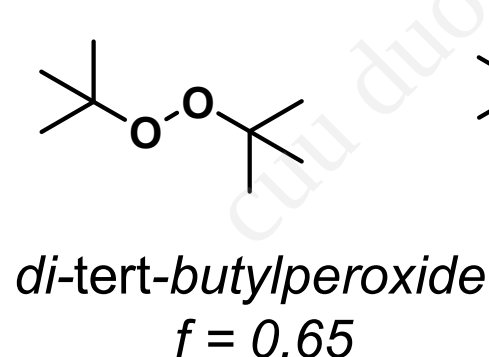
***Chất khơi mào quang hóa, không có khả năng cắt đứt đồng ly ở trạng thái kích thích, sẽ phản ứng với 1 chất cho H để tạo gốc tự do :**



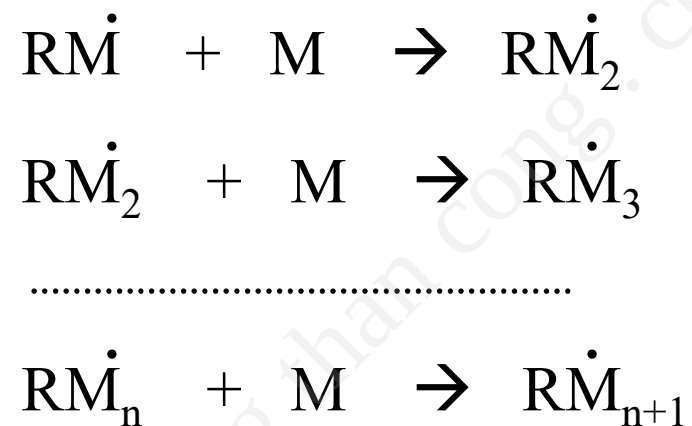
Động học của sự phân hủy nhiệt của chất KM

- Half life of initiator: $\ln\left(\frac{[I]_0}{\frac{1}{2}[I]_0}\right) = k_d t_{1/2}$
 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}$

- Hiệu quả khơi mào (f):



2. Giai đoạn phát triển mạch (PROPAGATION)



Quyết định $\longrightarrow$ **Cấu trúc của polymer**

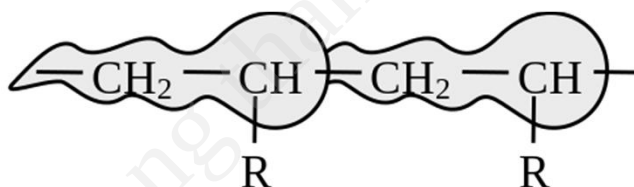
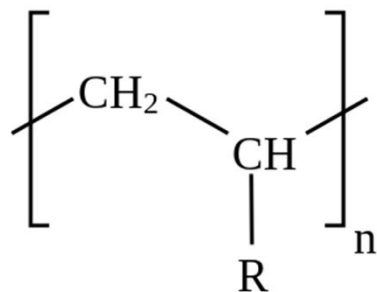
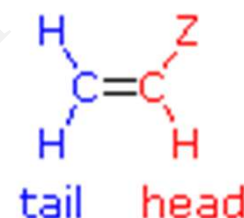
Biệt tính lập thể của mạch polymer

Cách thức kết hợp

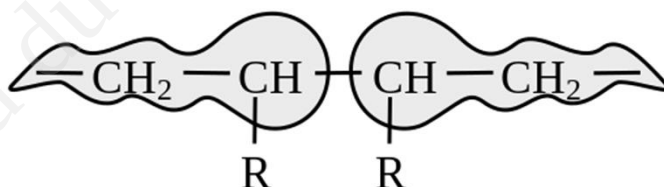
Head to Tail

Head to Head

Tail to Tail



head-tail



head-head



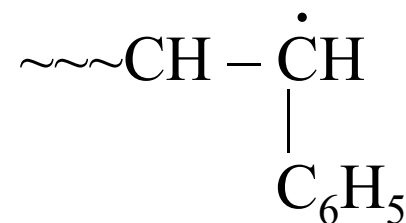
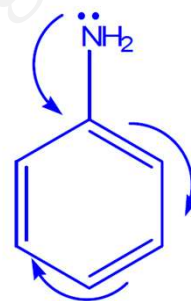
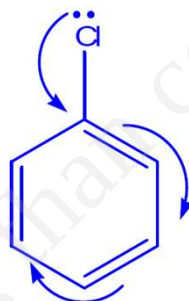
tail-tail

Head to Tail sẽ chiếm ưu thế

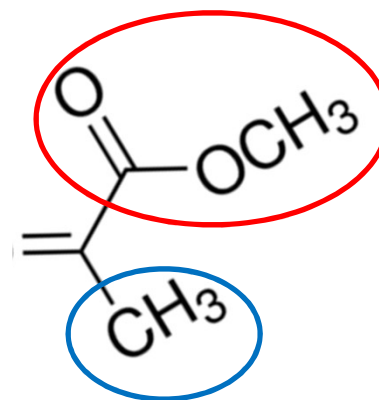
Hiệu ứng điện tử

Hiệu ứng lập thể

* Hiệu ứng cộng hưởng:

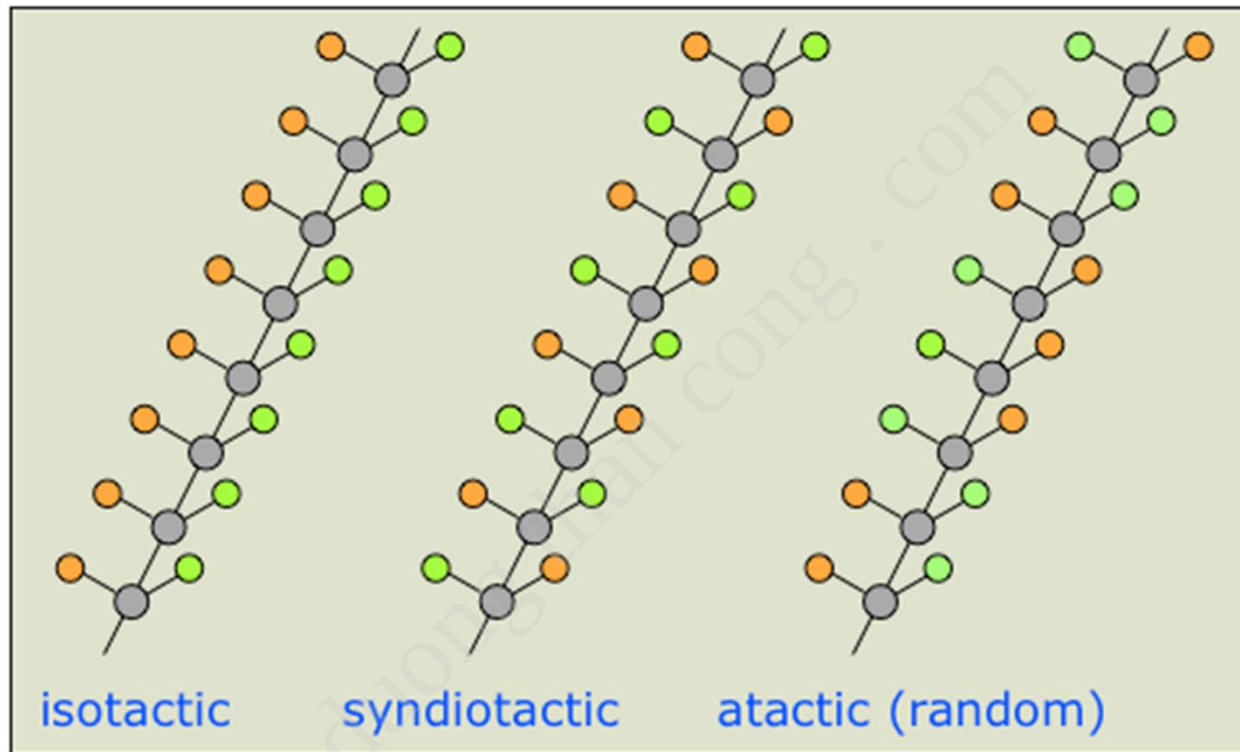


* Hiệu ứng capto-dative:



* Hiệu ứng cảm dương: $-\text{CH}_3$

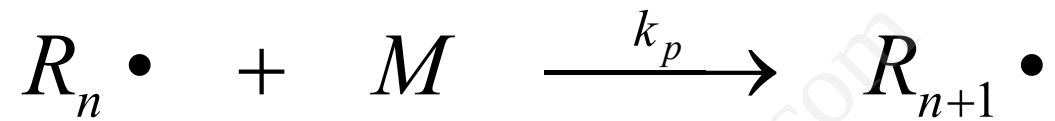
Tacticity



Đối với tính điều hòa lập thể (tacticity), sự tiến lại gần nhau của gốc tự do và monomer sẽ theo phương cách làm giảm thiểu tối đa chương ngại lập thể

→Ex : PMMA

Propagation



Rate of polymerisation:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][R \cdot]$$

3. Phản ứng truyền mạch

Trong quá trình phát triển mạch → phản ứng phụ đi kèm : transfert reaction

Gốc tự do đại phân tử truyền mạch cho 1 phân tử khác có chứa nguyên tử có tính linh động (H, Cl, Br)

$RM_n^\bullet \rightarrow$ Mạch đang phát triển

$TX \rightarrow$ Tác nhân truyền mạch



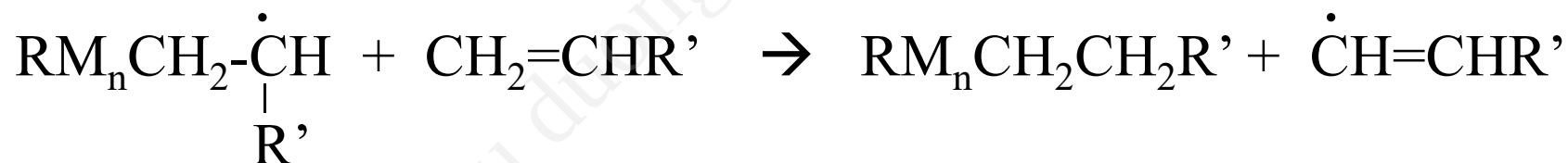
Transfert $\begin{cases} \nearrow \text{Tăng số lượng mạch polymer} \\ \searrow \text{Giảm chiều dài mạch polymer} \end{cases}$

3. Phản ứng truyền mạch

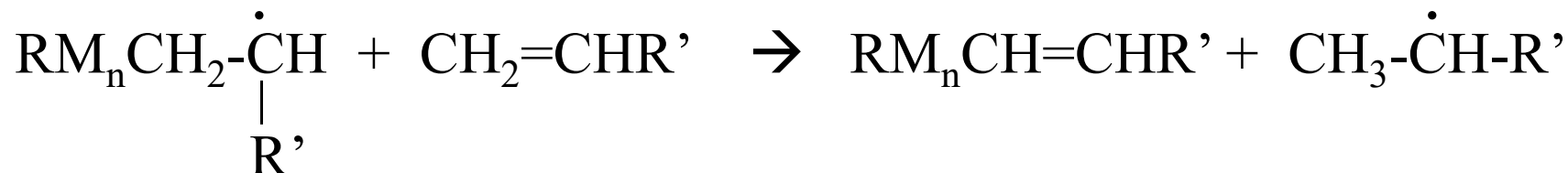
*** Truyền mạch cho chất khơi mào:**



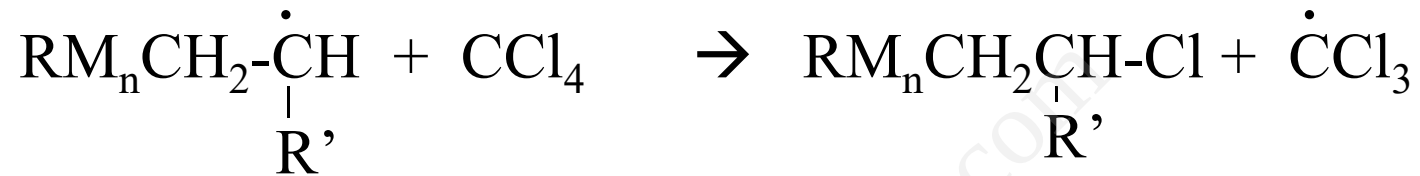
*** Truyền mạch cho monomer:**



hoặc



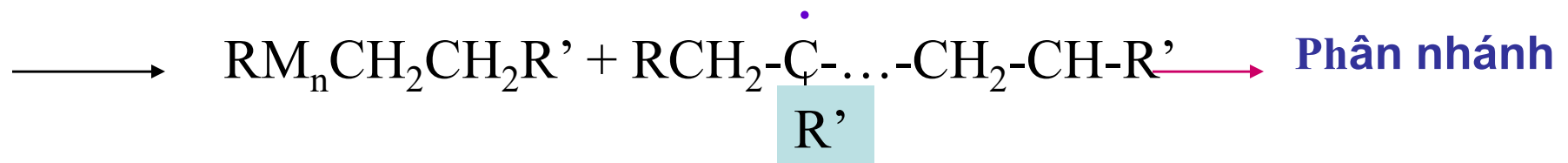
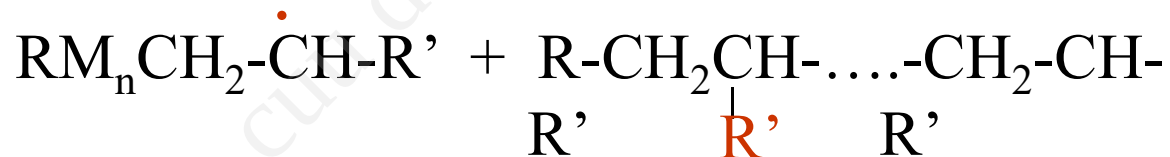
*Truyền mạch cho dung môi:



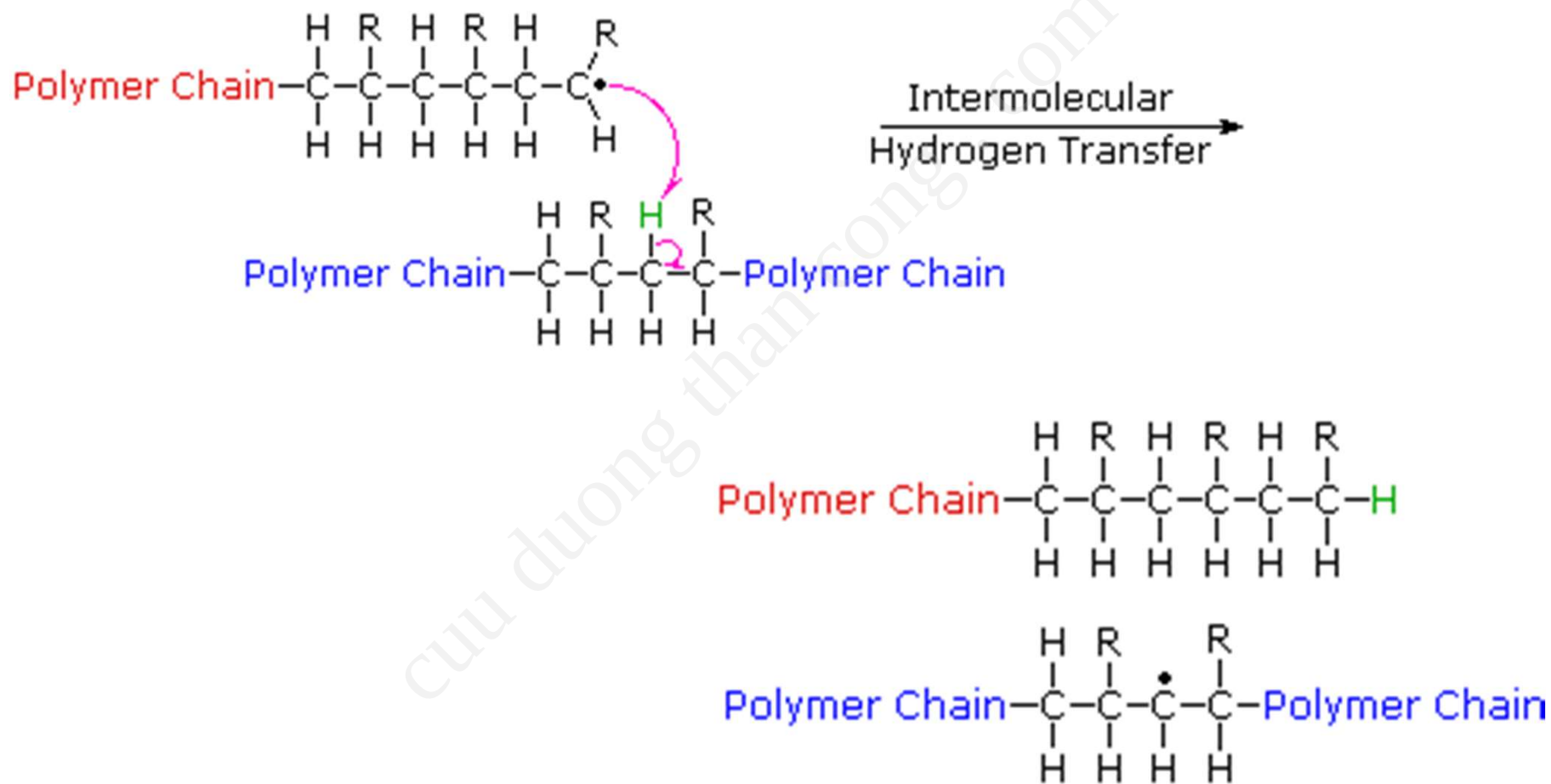
Application → Kiểm soát Mn

* Truyền mạch cho polymer:

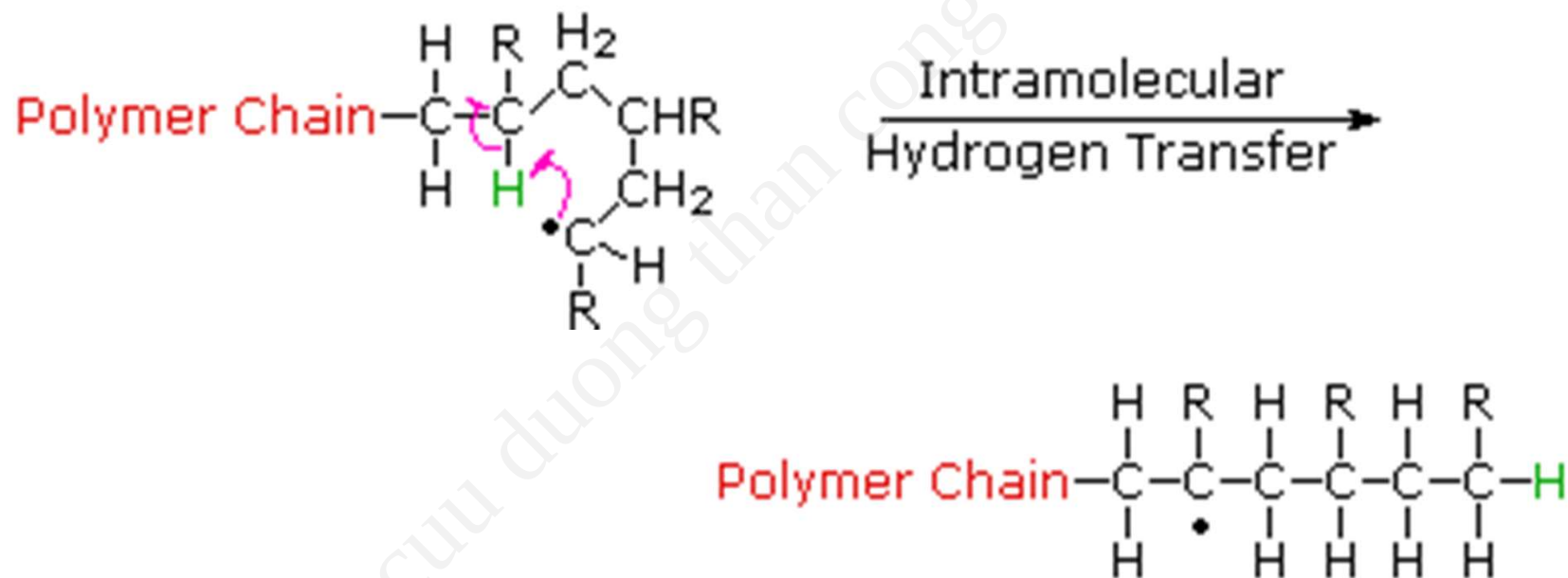
- Quan trọng khi nồng độ của mạch polymer tăng



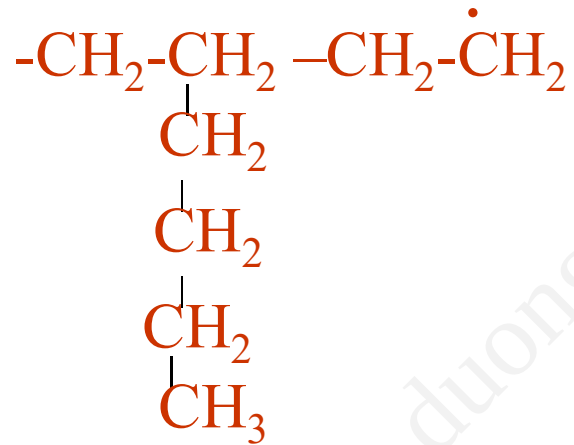
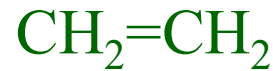
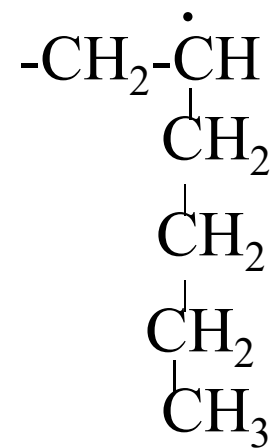
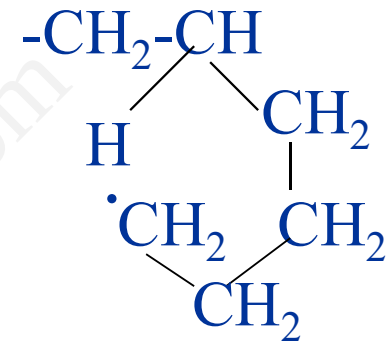
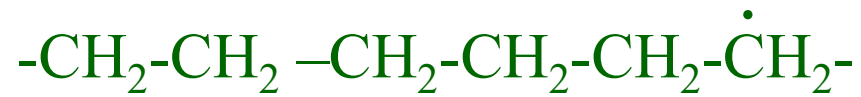
3. Phản ứng truyền mạch



3. Phản ứng truyền mạch

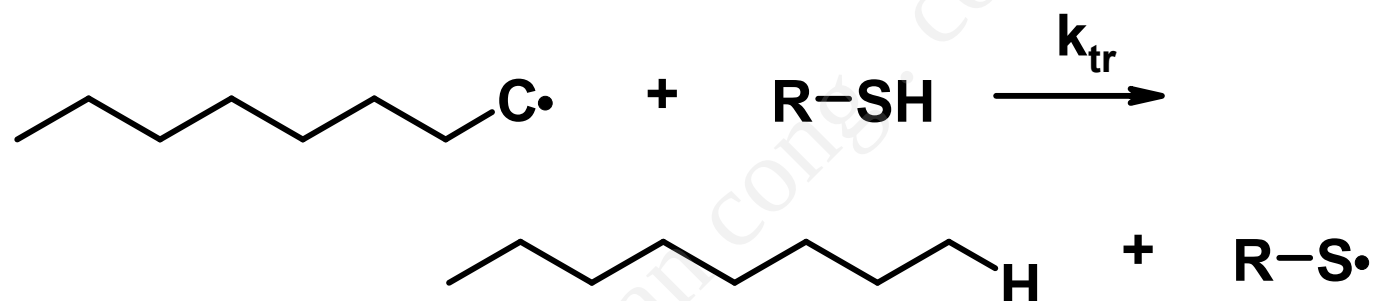


EX : PE

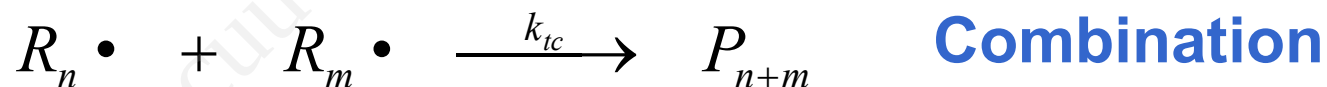


4. Tắt mạch

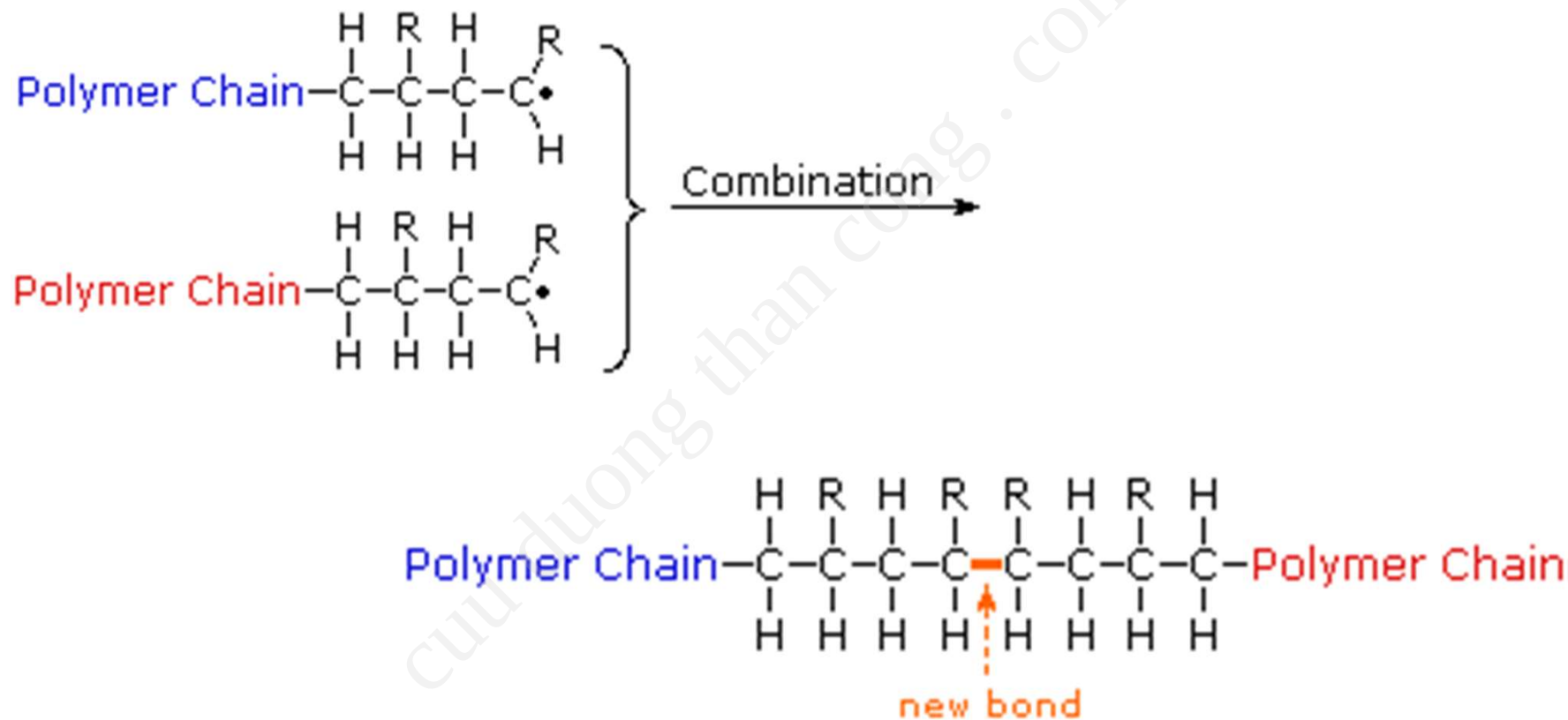
- Chain transfer:



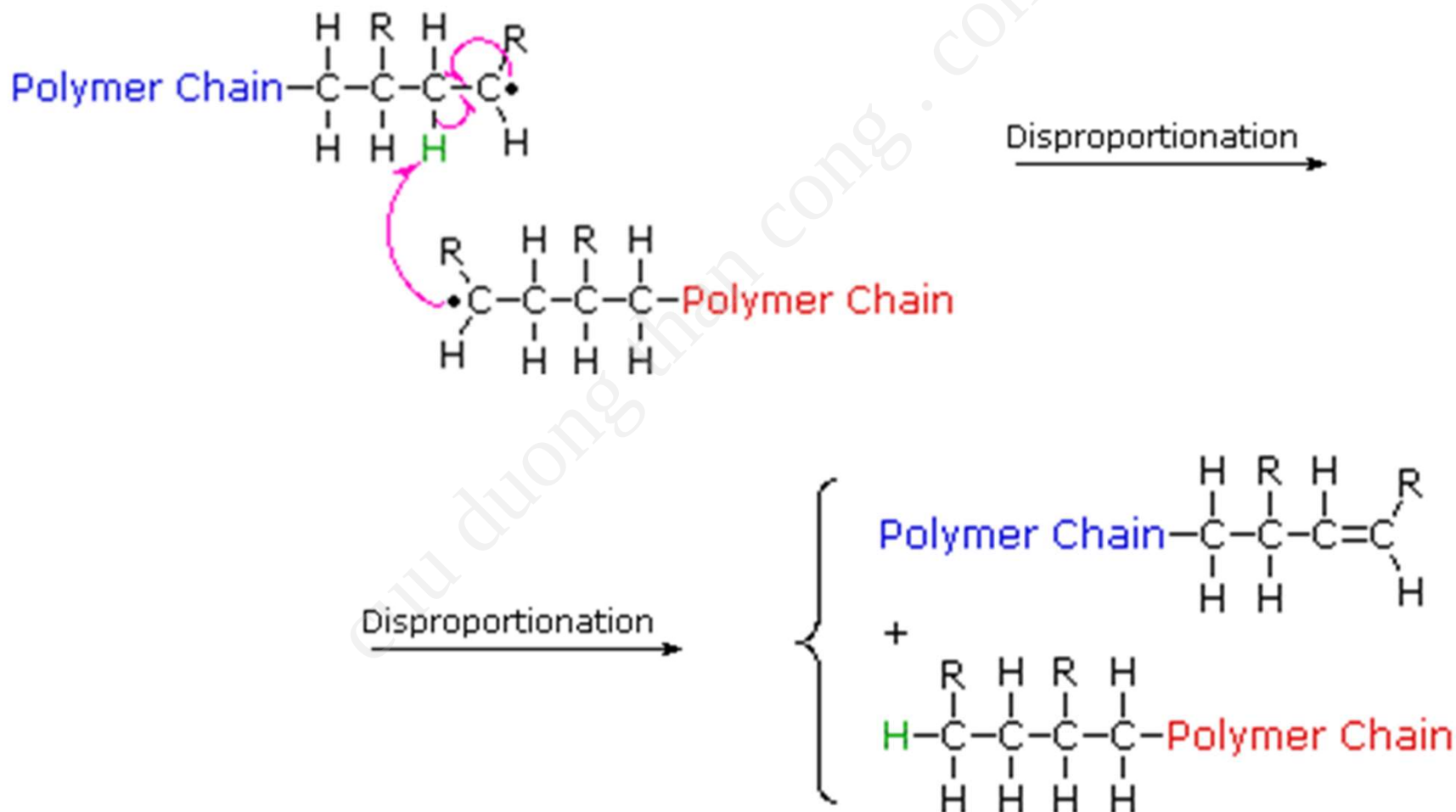
- Bimolecular Termination



4. Tắt mạch



4. Tắt mạch



BÀI TẬP:

- PP
- PVC
- PS
- Polybutadien
- Poly (vinyliden clorua), PVDC
- Poly isopren