

# TỔNG HỢP POLYMER



# Radical Chain Polymerization

Hà Thúc Huy

# Phản ứng trùng hợp dây chuyền

- Tâm hoạt động không hiện diện sẵn trên monomer

- Tâm hoạt động

hoặc được sinh ra tại chỗ dưới tác dụng của nguồn năng lượng bên ngoài

hoặc thông qua việc sử dụng 1 tác nhân hóa học ( chất khơi mào)

- Tâm hoạt động : có hoạt tính cao hơn monomer
- Tâm hoạt động

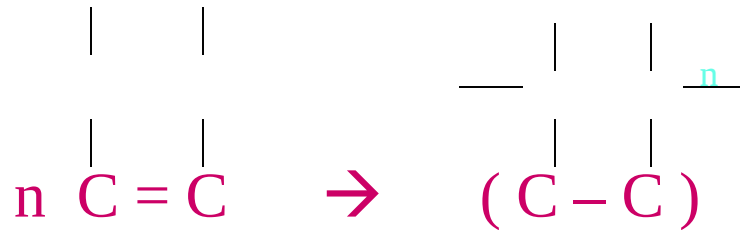


*Đóng vai trò phát triển mạch polymer thông qua sự công vào monomer → phản ứng dây chuyền*

- Sự phát triển của mạch polymer ngừng lại khi tâm hoạt động bị **bất hoạt** bởi các phản ứng truyền mạch hoặc tắt mạch
- Mn khá lớn so với phản ứng trùng ngưng

# Phản ứng trùng hợp dây chuyền gốc tự do

I/ Giới thiệu : Monomer : vinylic , allylic, dien



Tâm hoạt động : gốc tự do

Cơ chế dây chuyền: 3 giai đoạn – 4 phản ứng:

- Khởi mào
- Phát triển mạch
- Truyền mạch
- Tắt mạch

# II/ Sự khơi mào

4 phương pháp khơi mào

**Khơi mào hóa học**

**Khơi mào quang hóa**

**Khơi mào bức xạ**

**Khơi mào nhiệt**

## 1. Khơi mào hoá học



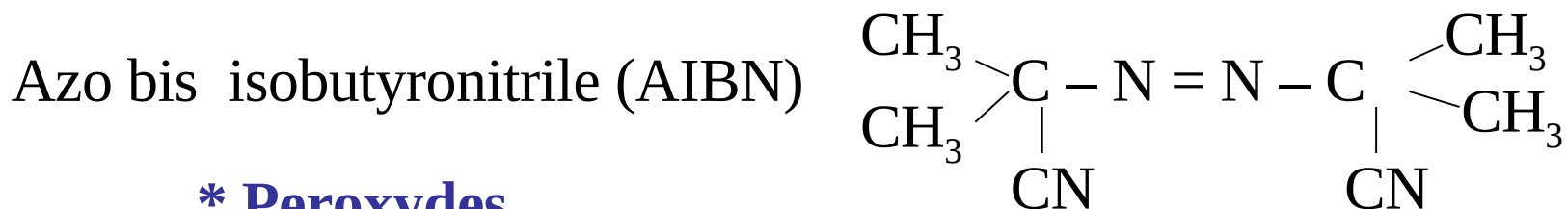
Sự phân hủy chất KM

**Hoặc dưới tác dụng của nhiệt độ**

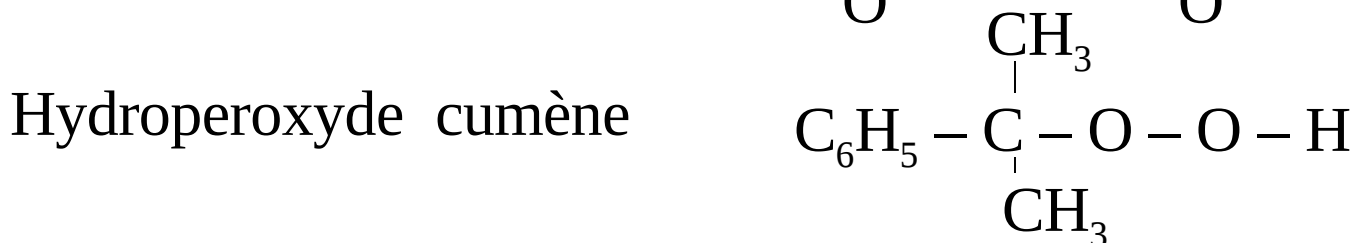
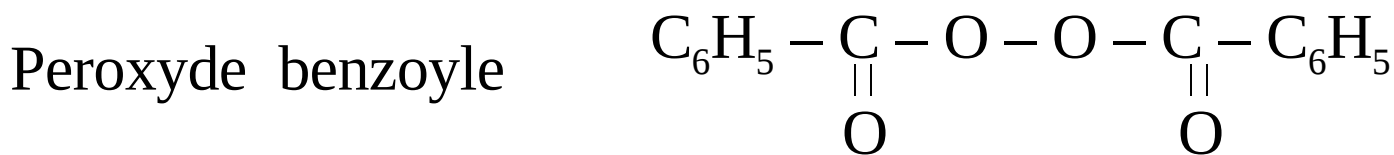
**Hoặc thông qua phản ứng hóa học**

## 1a. Bản chất của chất khơi mào

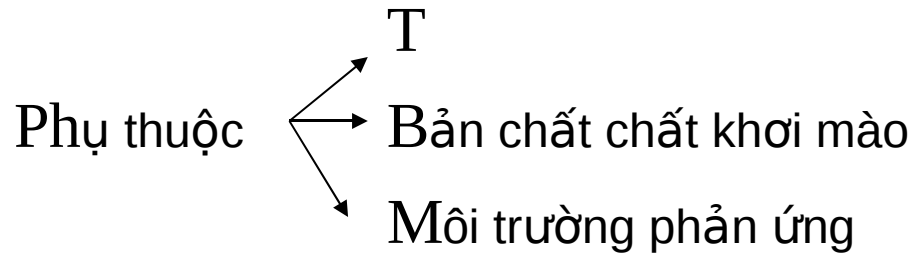
### \* Hợp chất có chứa N



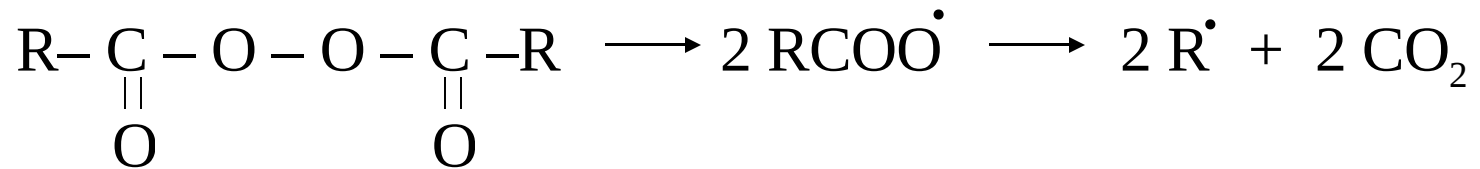
### \* Peroxydes



## 1b. Sự phân hủy nhiệt của chất khơi mào

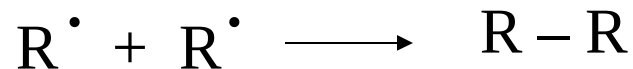
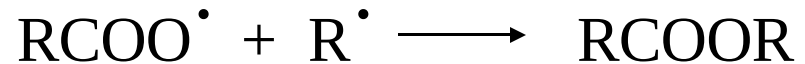


### \* Trường hợp peroxydes



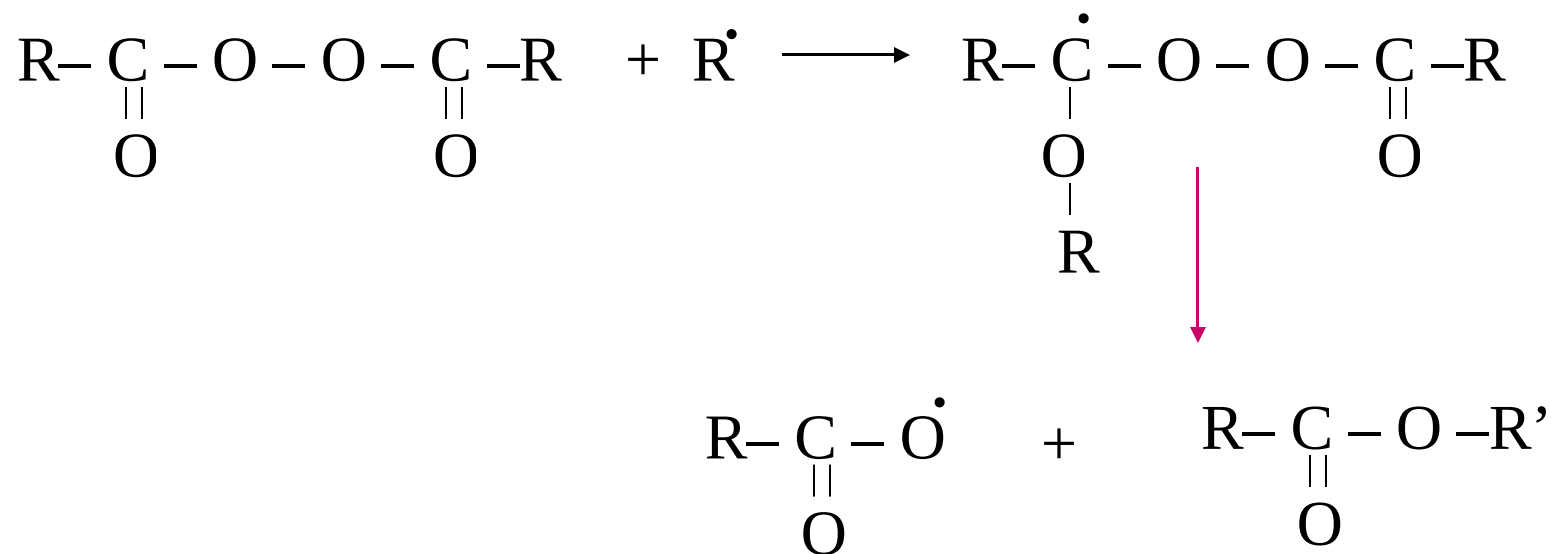
Hiệu ứng "lồng"

Làm giảm tính hiệu quả của chất khơi mào



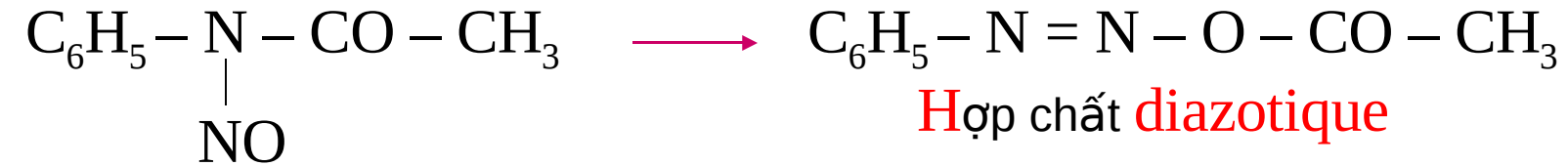
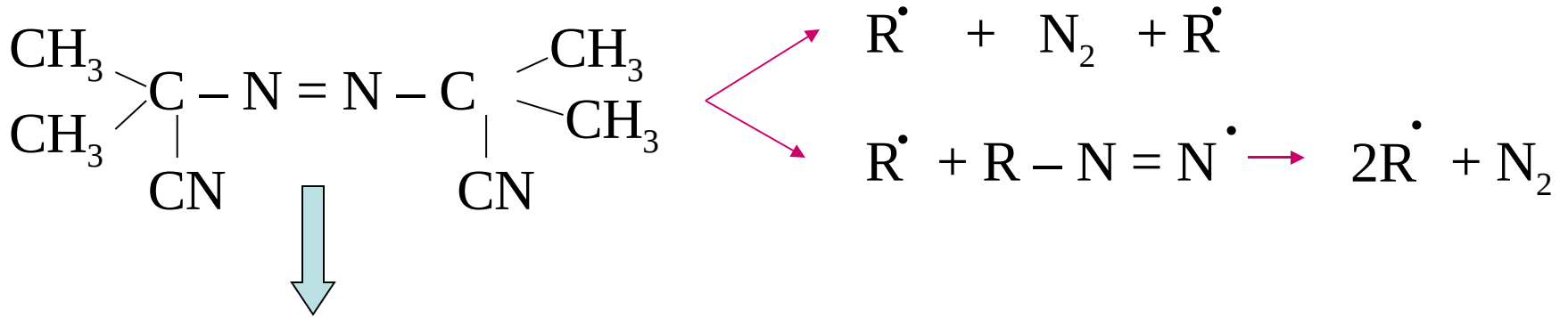


**Ngoài ra**



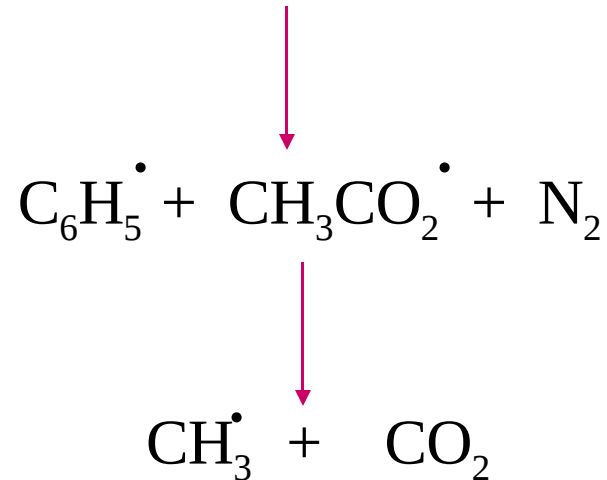
**Mất 2 gốc tự do cho mỗi loại phản ứng → hiệu quả khơi mào giảm**

**\* Hợp chất chứa N**



**N- nitrosoacétanillide**

**Phân hủy ở T thấp**



# 1c. Khơi mào bởi phản ứng REDOX

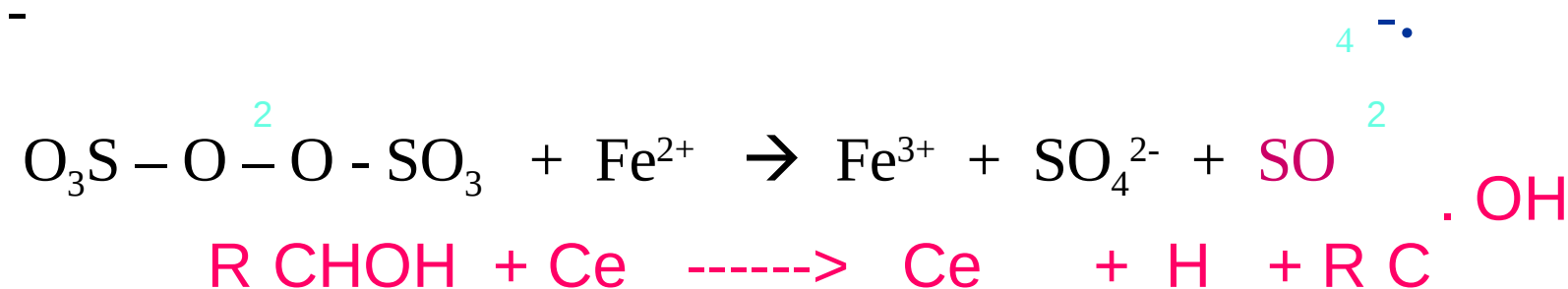
Sự phân hủy của chất khơi mào thông qua phản ứng hóa học

Ex : phản ứng oxyd hóa - khử (REDOX)

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

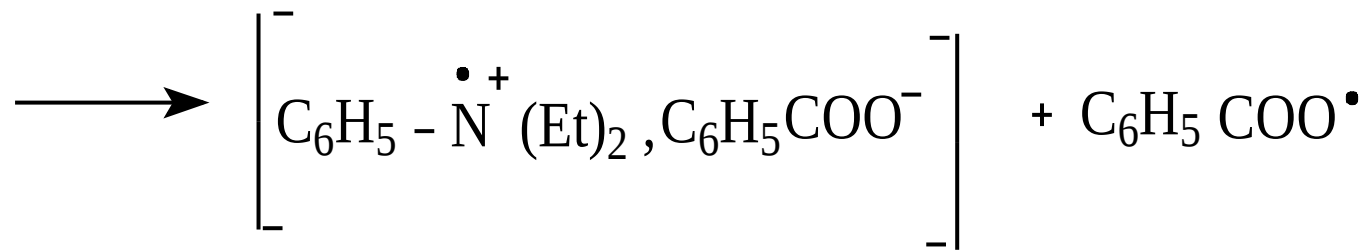
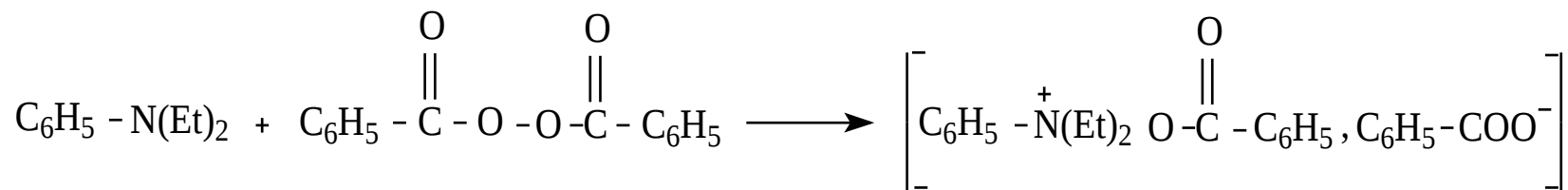
**Hệ REDOX** : cho phép thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn là trường hợp phân hủy nhiệt chất khơi mào

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

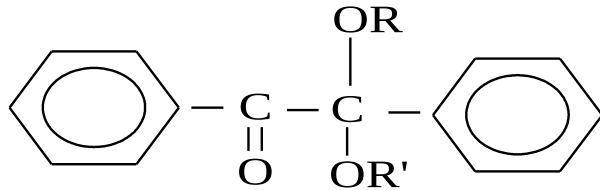


# Peroxyde + Amin

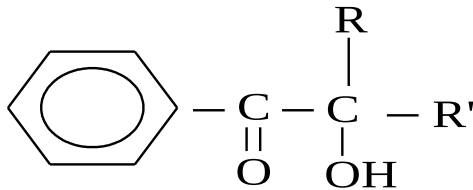
- Nếu không có amin , HS vận tốc của peroxydbenzoyl là  $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ở  $20^\circ\text{C}$
- Nếu có N,N' diethylanilin:  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  ở  $60^\circ\text{C}$
- $2,29 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  ở  $30^\circ\text{C}$



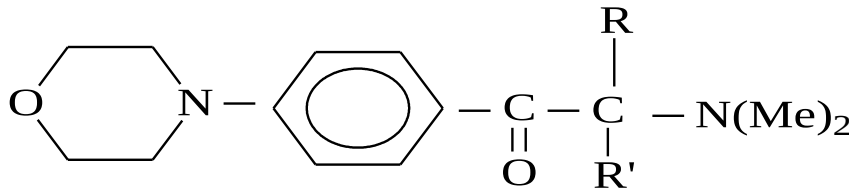
## 2. Khơi mào quang hóa



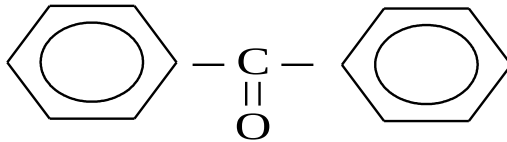
dicetal benzyl



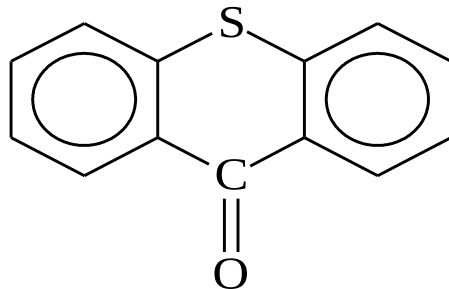
hydroxy alkylphenon



$\alpha$ - aminoceton

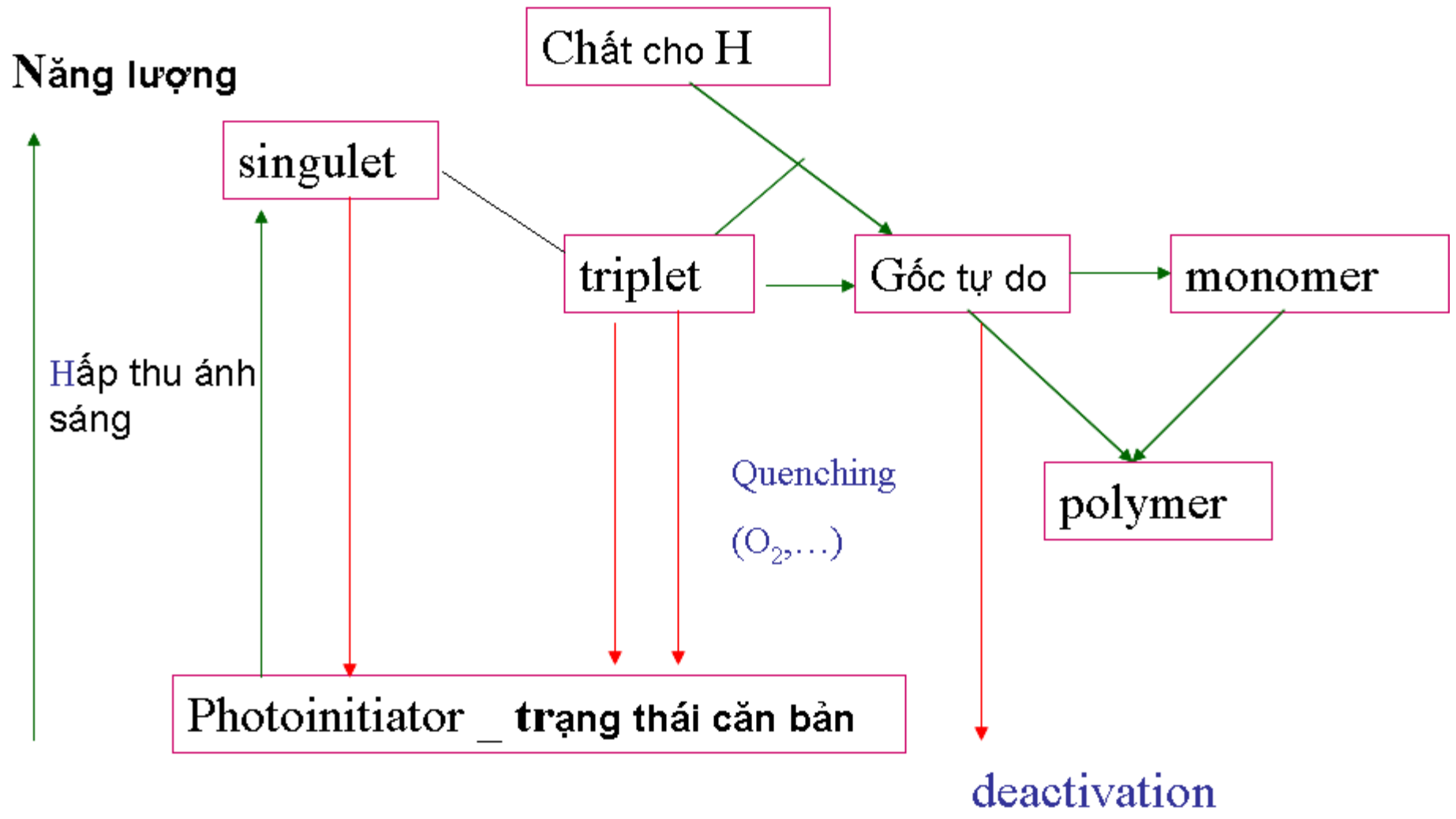


benzophenon



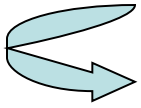
thioxanthon

Gốc tự do sinh ra từ trạng thái kích thích phải có hoạt tính với monomer

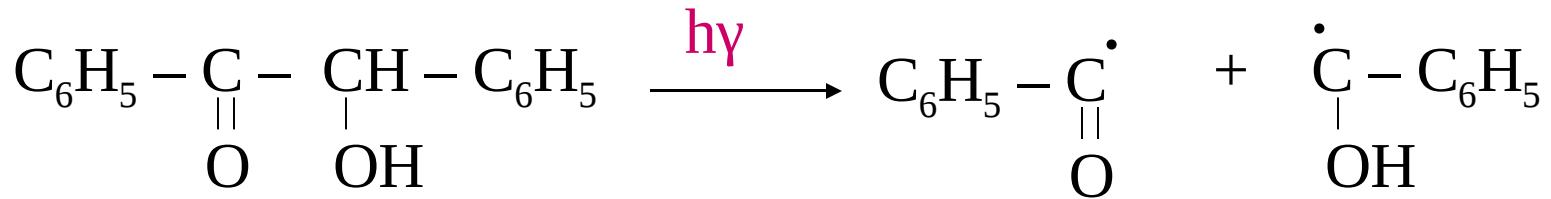
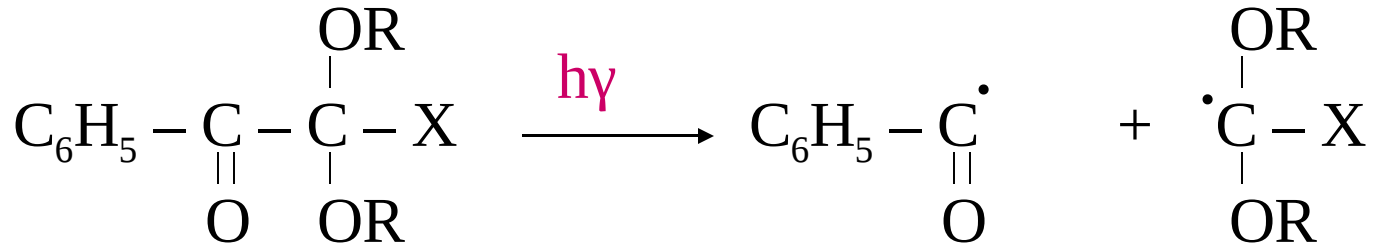




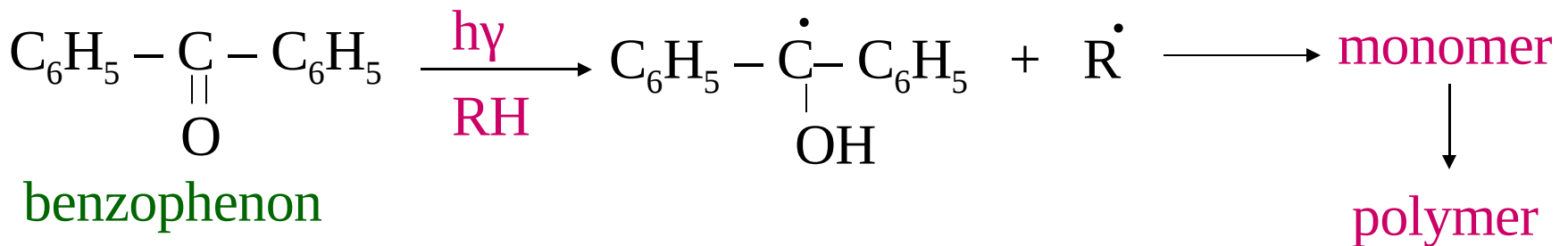
**\*Chất khơi mào quang hóa bị cắt đứt đồng ly ở trạng thái kích thích**



**Tạo thành 2 gốc tự do**



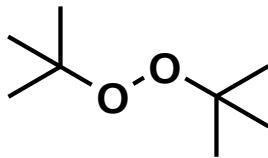
**\*Chất khơi mào quang hóa, không có khả năng cắt đứt đồng ly ở trạng thái kích thích, sẽ phản ứng với 1 chất cho H để tạo gốc tự do :**



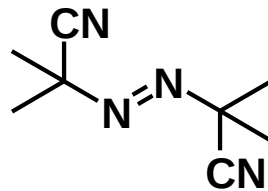
# Động học của sự phân hủy nhiệt của chất KM

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

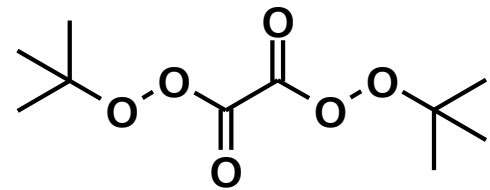
- Efficiency Factor:  $R_i = \frac{d[R\cdot]}{dt} = 2 f k_d [I]$



*di-tert-butylperoxide*  
 $f = 0.65$



*AIBN*  
 $f = 0.75$



*di-tert-butylperoxalate*  
 $f=0.95$

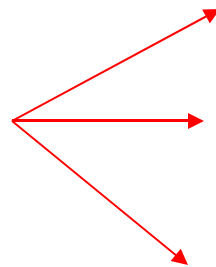
### III. PROPAGATION



.....



**Quyết định**



**Cấu trúc của polymer**

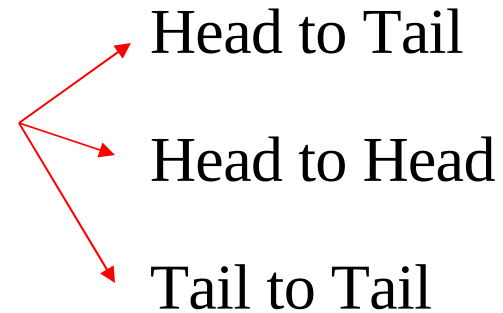
**Tacticity**

**Cách thức cộng vào monomer**

# Biệt tính lập thể của mạch polymer

## 1. Cách thức kết hợp

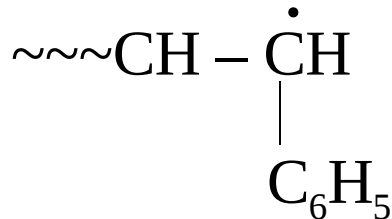
Sự cộng hợp



Head to Tail sẽ chiếm ưu thế

Hiệu ứng lập thể

Hiệu ứng điện tử

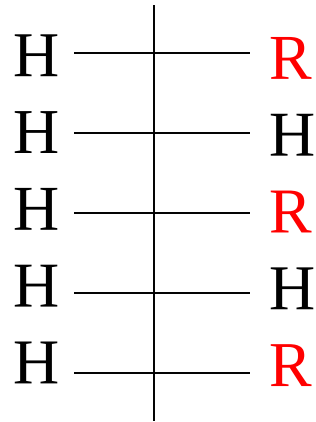


Được an định bởi hiệu ứng cộng hưởng

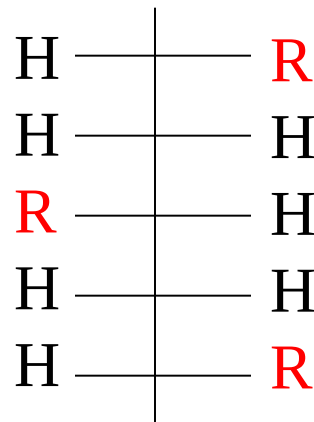
## Ex : cách thức cộng hợp

monomer	% Head to Head
Styrene	0
Chlorur vinyle	15
Chlorur vinylidène	10
Fluorure vinylidène	10
Fluorure vinyle	30

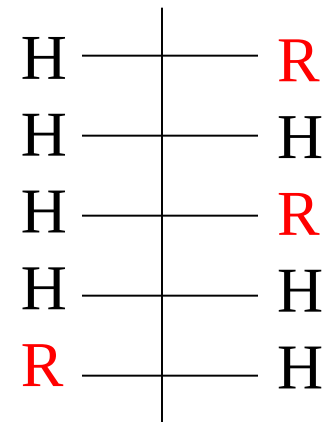
## 2. Tacticity



isotactic



syndiotactic

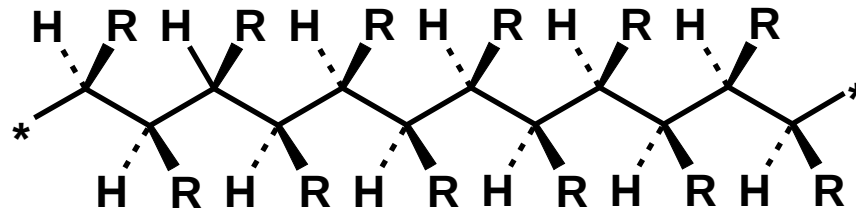


Atactic

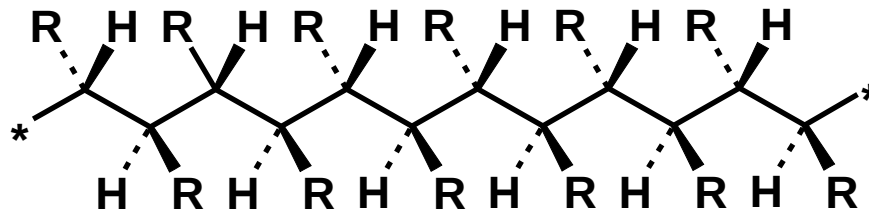
(heterotactic)

# Chain-growth: Tacticity

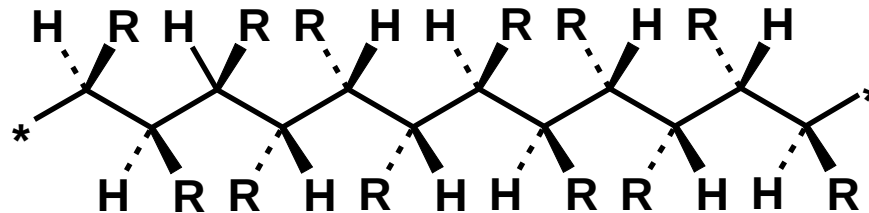
- **Isotactic:** *all side groups in one direction*



- **Syndiotactic:** *side groups alternating*



- **Atactic:** *side groups in random order*



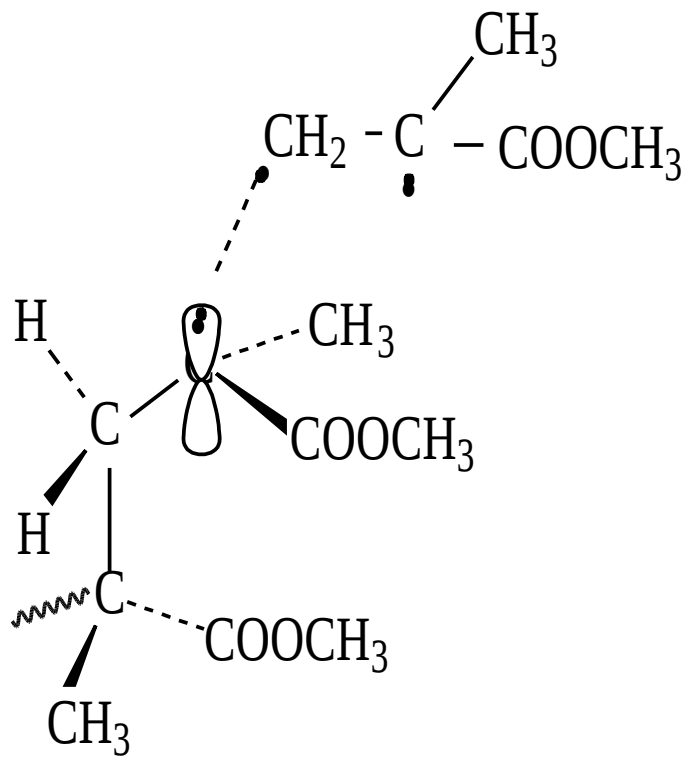
Đối với tính điều hòa lập thể (tacticity), sự tiến lại gần nhau của gốc tự do và monomer sẽ theo phương cách làm giảm thiểu tối đa chướng ngại lập thể

**Cấu trạng thích hợp** → **trans**

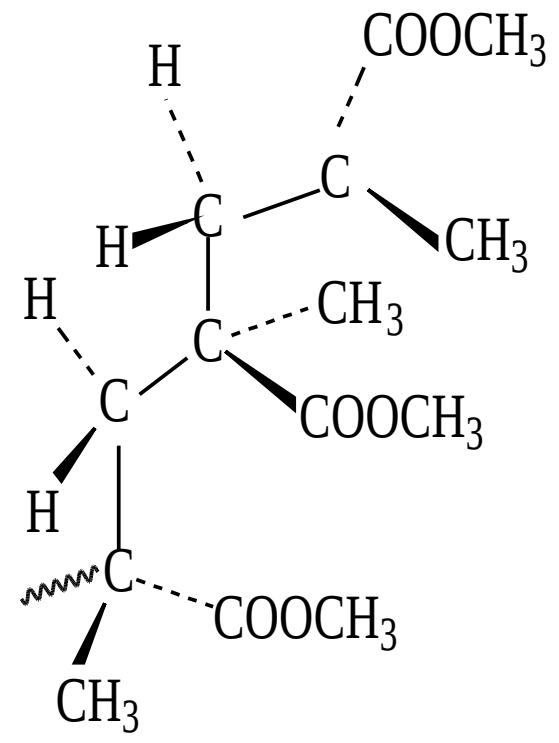
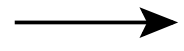
→ **syndiotactique**

→ **Ex : PMMA**



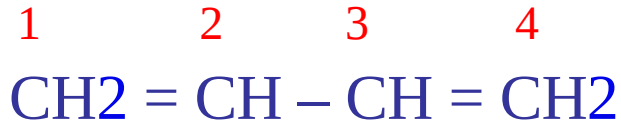


Transition state



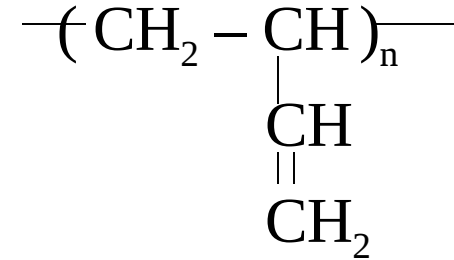
### 3. Đồng phân của polydien

**Butadien**

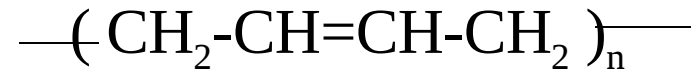


**sự cộng**

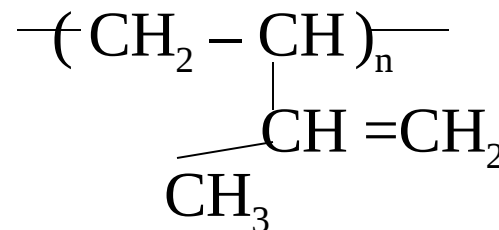
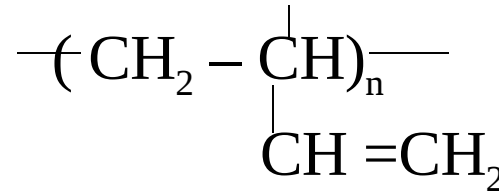
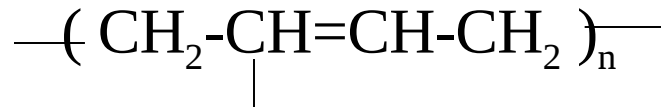
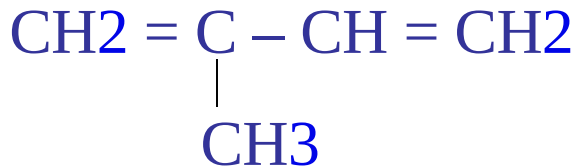
1, 2 (20%)



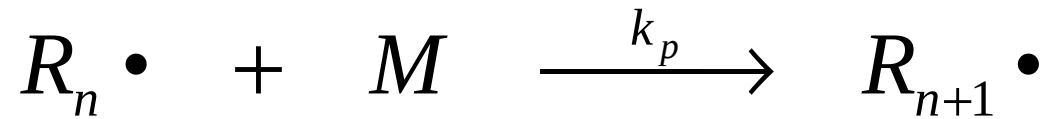
1, 4 (80%)



**Isopren**



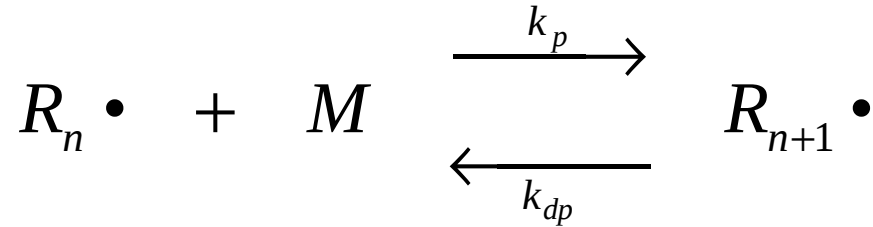
# Propagation



**Rate of polymerisation:**

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

# Ceiling Temperature



$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln K \\ &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{[R_{n+1} \cdot]}{[R_n \cdot][M]} \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = RT_c \ln \frac{[R_{n+1} \cdot]}{[R_n \cdot][M]}$$

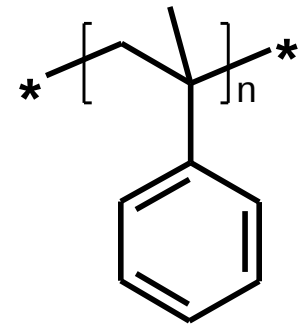
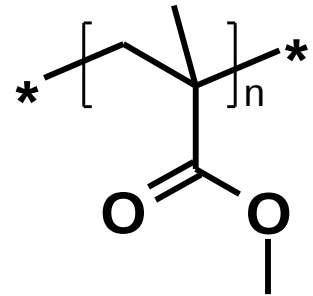
$$\Delta H^0 - T_c \Delta S^0 = RT_c \ln \frac{1}{[M]_c}$$

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln[M]_c}$$

**For example:**

**MMA (pure monomer) 220 °C**

**$\alpha$ -Methylstyrene (25 °C) = 2.2 mol L<sup>-1</sup>**



## IV. Phản ứng truyền mạch

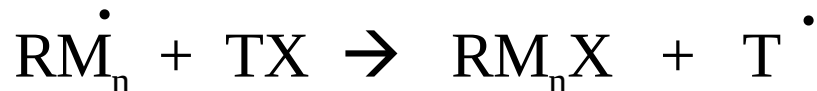
Trong quá trình phát triển mạch  $\rightarrow$  phản ứng phụ đi kèm  
: transfert reaction

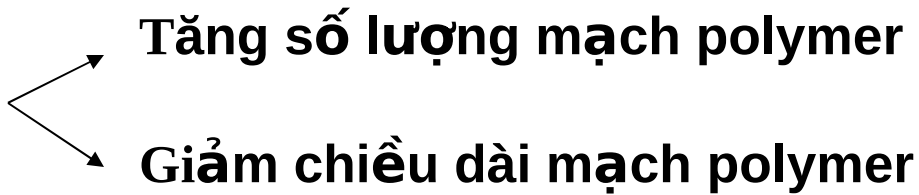


**Gốc tự do đại phân tử truyền mạch cho 1 phân tử khác có chứa nguyên tử có tính linh động (H, Cl, Br)**

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

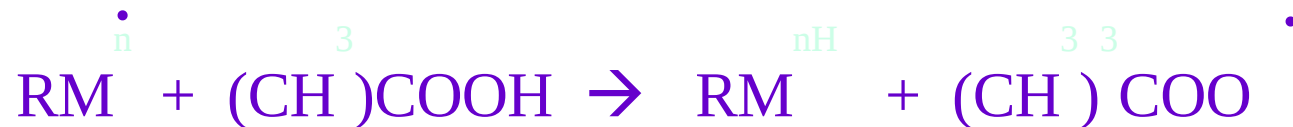
$TX \rightarrow$  Tác nhân truyền mạch



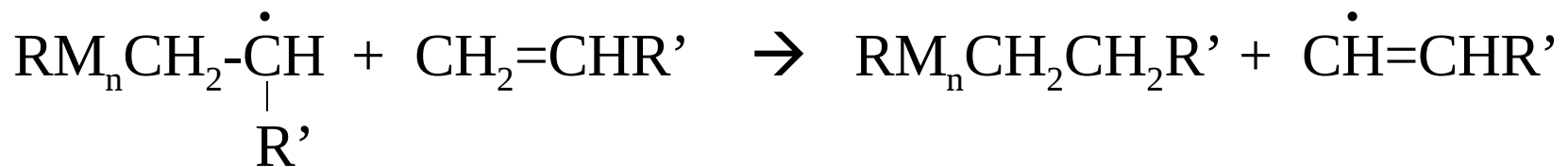
Transfert 

- Tăng số lượng mạch polymer
- Giảm chiều dài mạch polymer

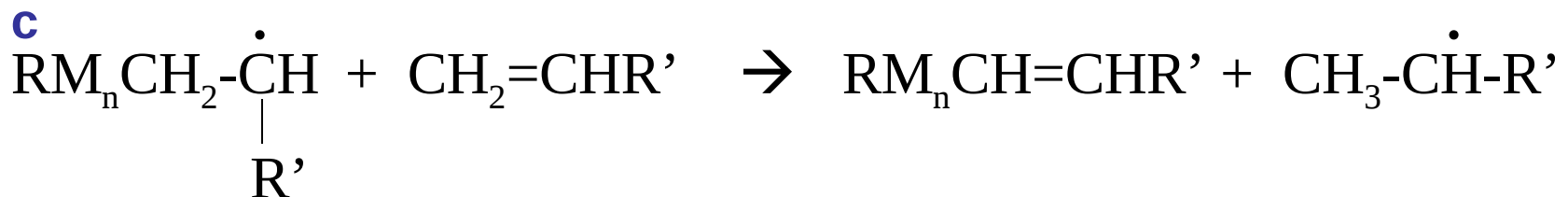
\* Truyền mạch cho chất khơi mào



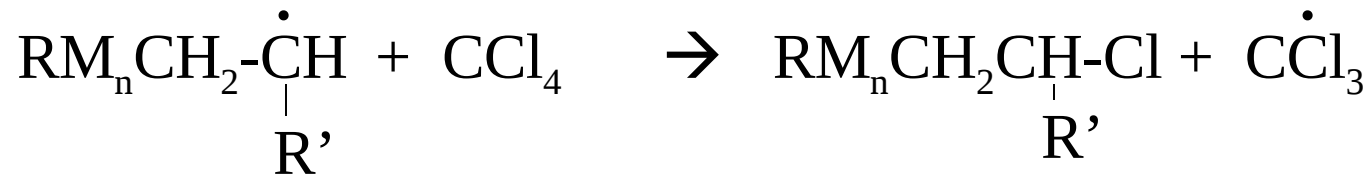
\* Truyền mạch cho monomer



hoặc



## \*Truyền mạch cho dung môi



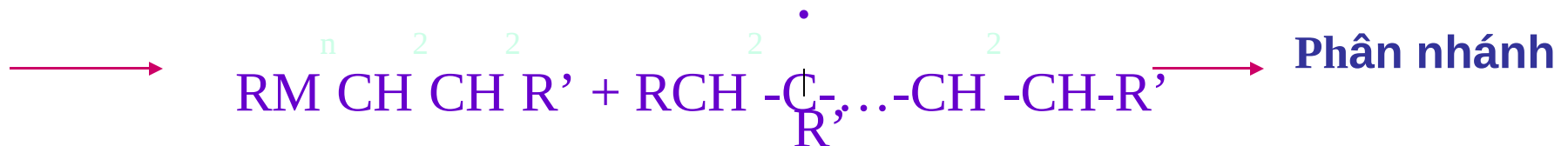
Application → Kiểm soát Mn

## \* Truyền mạch cho polymer

- Quan trọng khi nồng độ của mạch polymer tăng

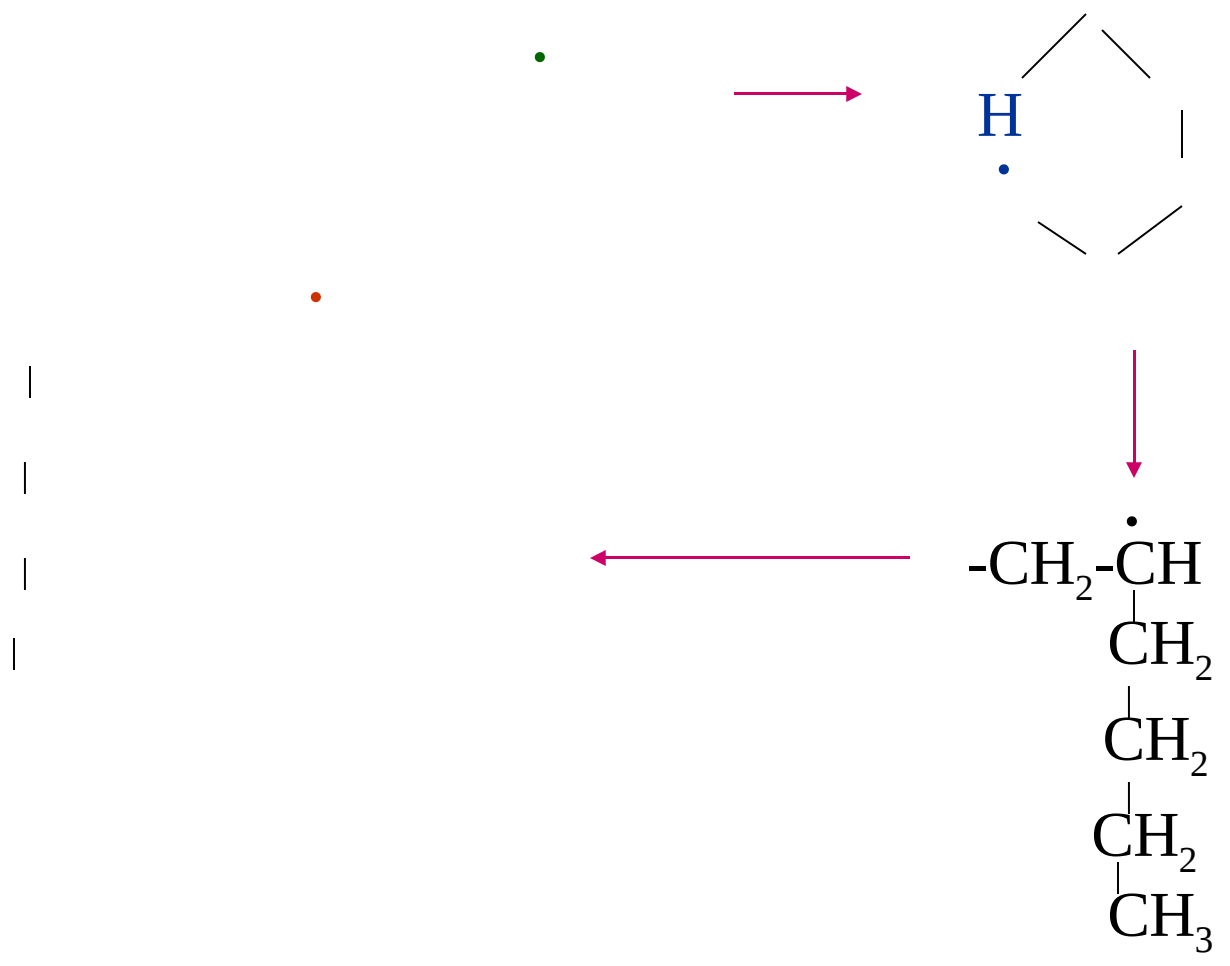
.

R'



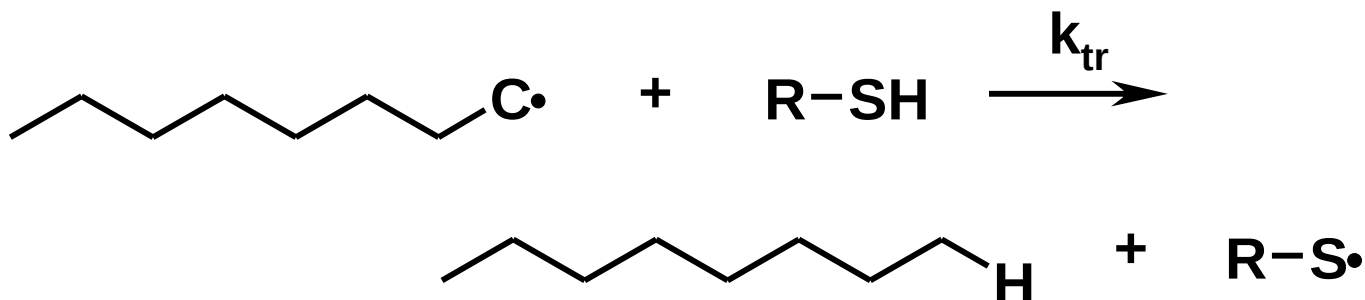


EX : PE

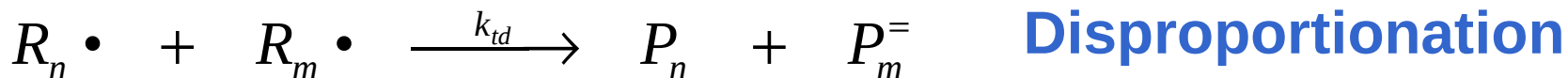
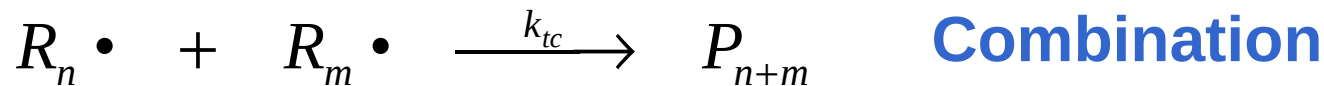


# Chain Stopping events

- Chain transfer:



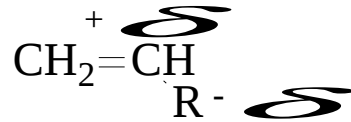
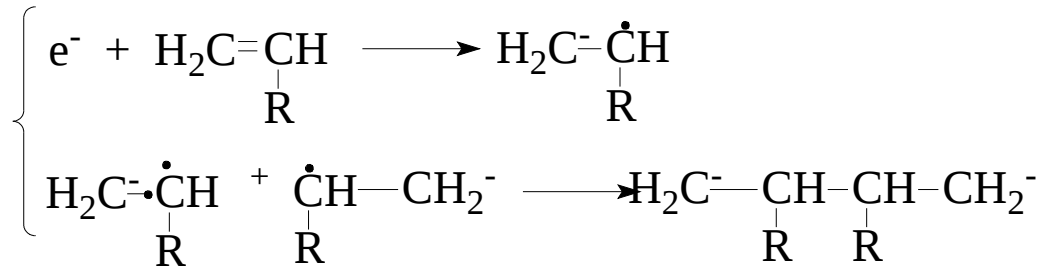
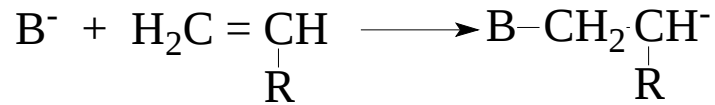
- Bimolecular Termination



Trùng hợp dây chuyền Anionic

***ANIONIC POLYMERIZATION***

# I/ mở đầu :



Nhóm thế rút điện tử :

→ Làm bền tâm hoạt động anion → làm tăng hoạt cho monomer vinyl



# I.1/ Tính chất chung



$\sim M_n^{\delta-} - \text{Met}^{\delta+}$  : ion hóa không hoàn toàn, liên kết ion có tính cộng hóa trị

Anions  $\rightarrow$  carbanions, oxanion, thioanion

$\text{Met}^+$   $\rightarrow$  Kim loại kiềm, ammonium tứ cấp

## I.2/ Cặp ion hữu cơ –kim loại :

Ví dụ : R<sup>-</sup> , Met<sup>+</sup>

Hoạt tính phụ thuộc:

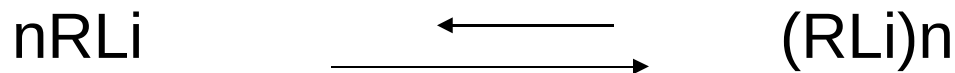
- Sự phân bố mật độ điện tử trên R<sup>-</sup>
- Bản chất của Met<sup>+</sup>
- Bản chất của dung môi
- T
- Sự hiện diện của ligand tạo phức với Met<sup>+</sup>
- Nồng độ của tâm hoạt động

\* Hợp chất cơ kim cộng hóa trị phân cực :

Alkyl lithium → có một phần tính cộng hóa trị

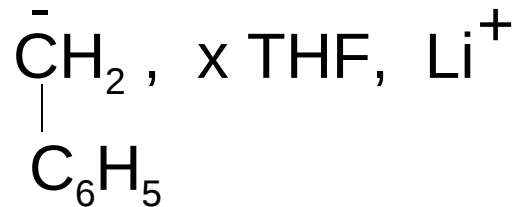
→ Kích thước cation nhỏ + khả năng phân cực lớn

organolithium → tập hợp trong môi trường không phân cực

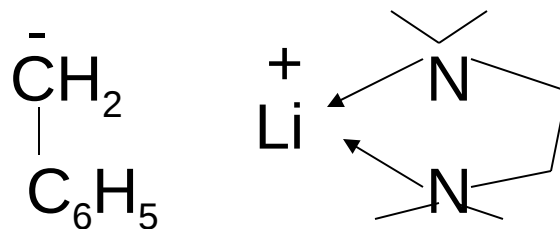


\* Cặp ion : ex : Benzyl Natri → kích thước cation lớn

- Cặp ion solvat hóa :

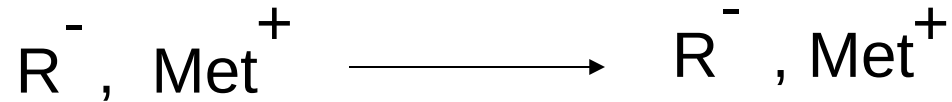


- Cặp ion bị phân ly bởi ligand



## \* Ion tự do :

Môi trường phản ứng có hằng số điện môi cao  $\rightarrow$  cặp ion phân ly thành ion tự do

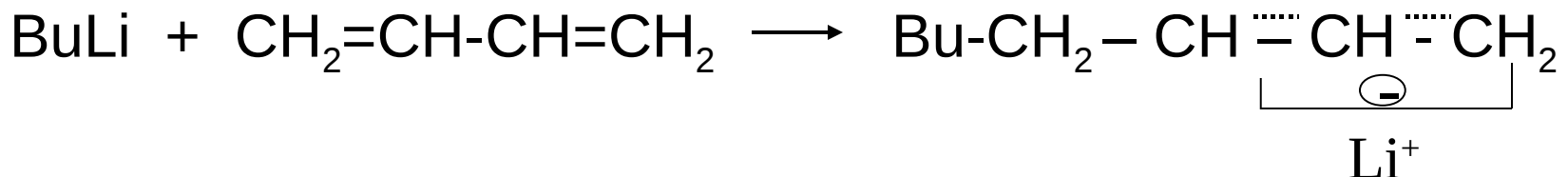
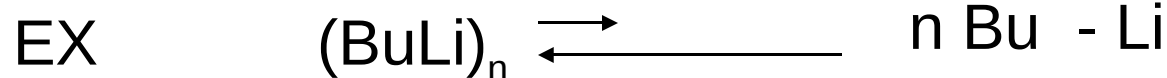


Hoạt tính cao hơn rất nhiều so với cặp ion

## II. Trùng hợp anion của monomer ethylenic:

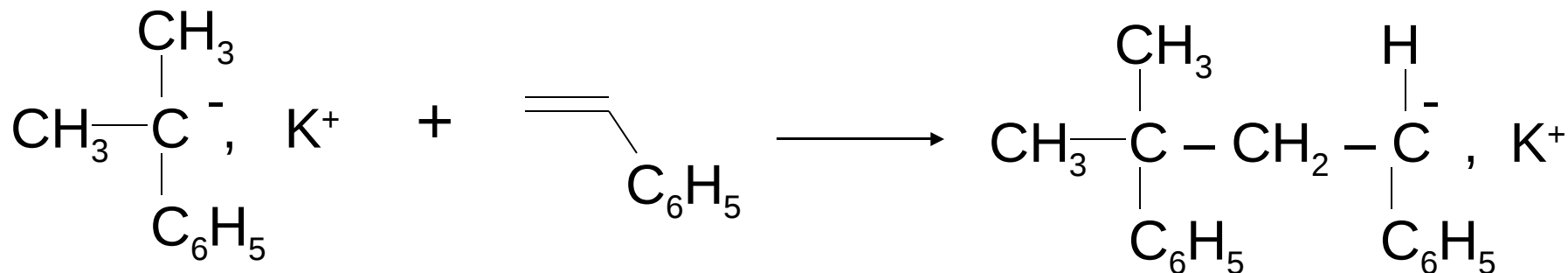
### II.1. Khởi mào

Khởi mào của tác nhân thân hạch  $\delta^{-}$   $\delta^{+}$

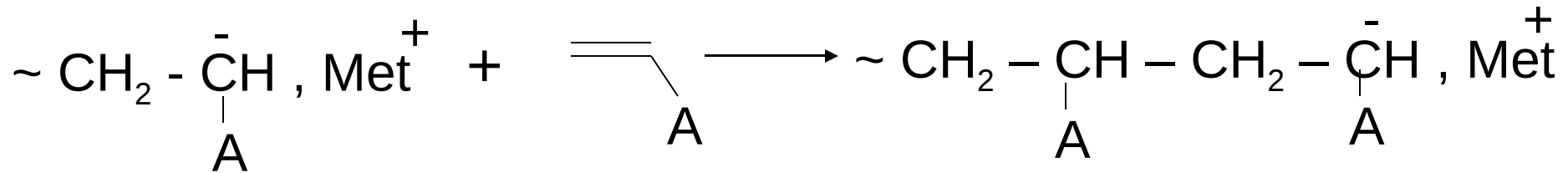




Trong dung môi phân cực (THF,...) : thường sử dụng carbanion aromatic với ion nghịch là Na hoặc K



## 2. Propagation

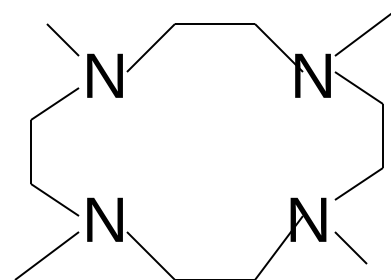
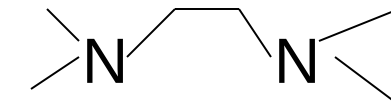


**Gia tăng vận tốc phản ứng - sử dụng các ligand dentate**

EX: TMEDA

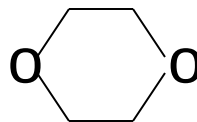
Tétramethyle tétraaza cycle tétradécante:

Hoạt tính 5000 lần >TMEDA

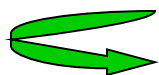


Agent complexant

Trong dung môi dioxane



$$\epsilon = 2.25$$

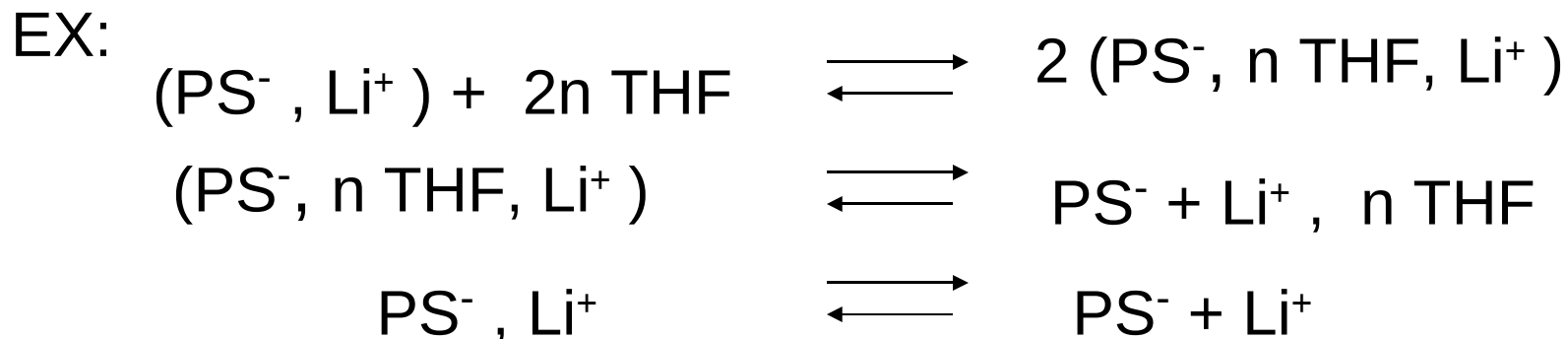


Ảnh hưởng của ion nghịch đến hoạt tính của tâm hoạt động (T= 25°C, **d.môi dioxane**)

Contre - ion	$K_p$ (l. mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Li <sup>+</sup>	0.94
Na <sup>+</sup>	3.4
K <sup>+</sup>	19.8
Rb <sup>+</sup>	21.5
Cs <sup>+</sup>	24.5

Trong dung môi phân cực :

THF ( $\epsilon = 7.39$ )



Contre - ion	k	$K_{\text{diss}}$
$\text{Li}^+$	160	2.2
$\text{Na}^+$	80	1.5
$\text{K}^+$	60	0.8
$\text{Rb}^+$	50	0.1
$\text{Cs}^+$	22	0.02

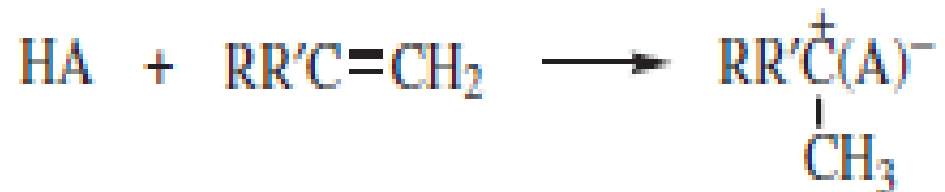
# Ionic Polymerization

Cationic polymerization

# I. CATIONIC POLYMERIZATION OF THE CARBON-CARBON DOUBLE BOND

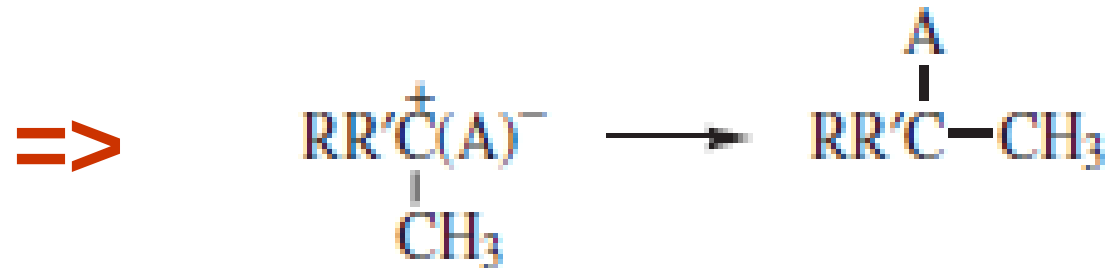
## I.1/ Initiation :

### a/ Protonic acids



HA : Sulfuric acid, perchloric acid, phosphoric acid...

*the anion of the acid should not be highly nucleophilic* → combination



## b/ Lewis Acids

AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>

Organometallic derivatives (e.g., RAlCl<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>AlCl, R<sub>3</sub>Al)



Initiation process :



anion IZ is far less nucleophilic than A



**Lewis acid acts as both initiator and coinitiator**

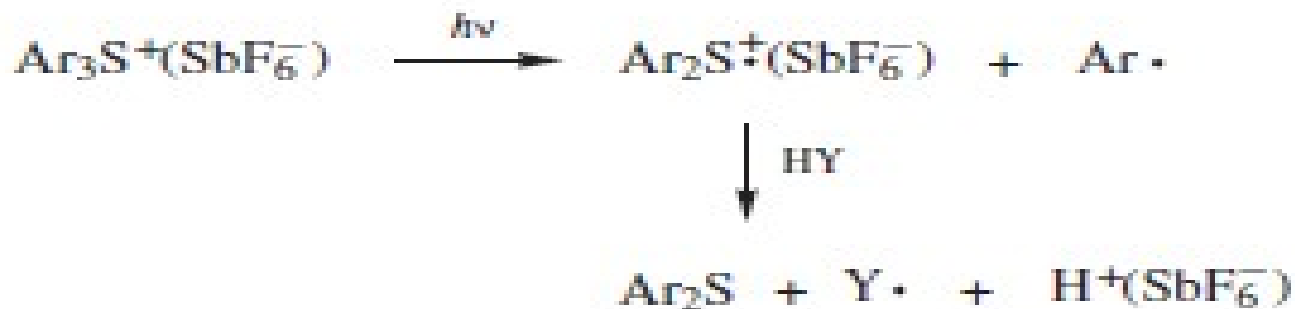
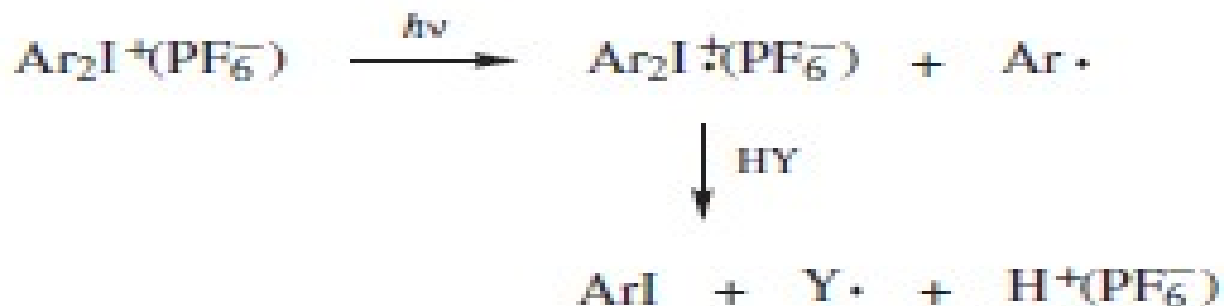




Ti > Al > B; Sn > Si; Sb > As

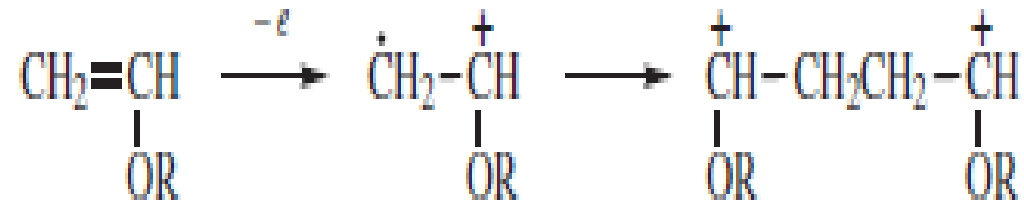
F > Cl > Br > I > RO > RCOO > R, Ar.

## c/ Photoinitiation by Onium Salts

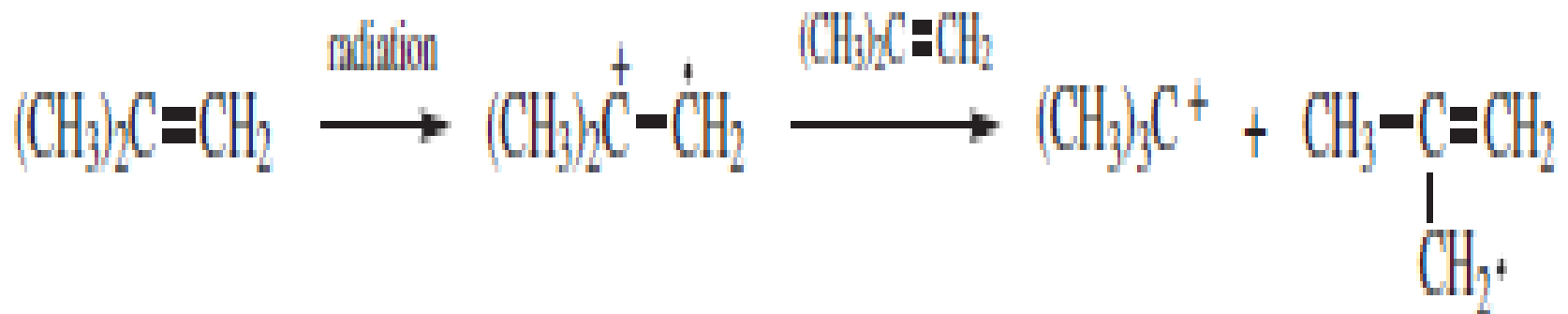


*process is a photolytically induced redox reaction between the cation–radical and HY*

## d/ Electroinitiation

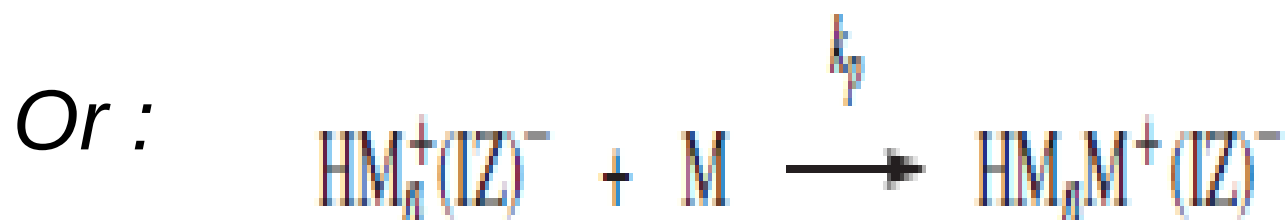
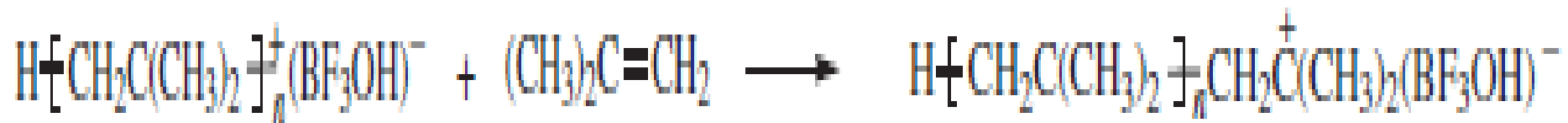


## e/ Ionizing Radiation

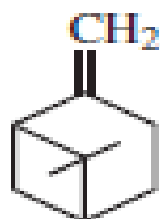
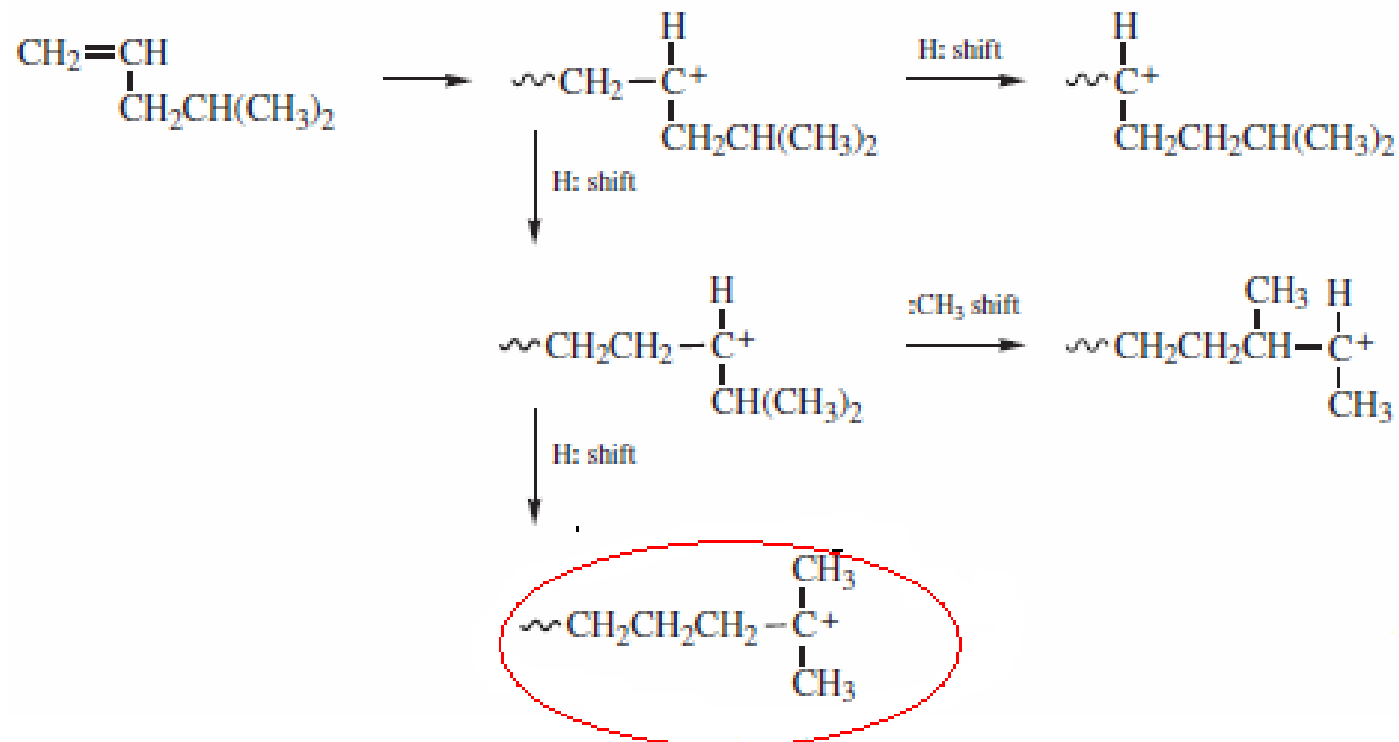


Stable radical

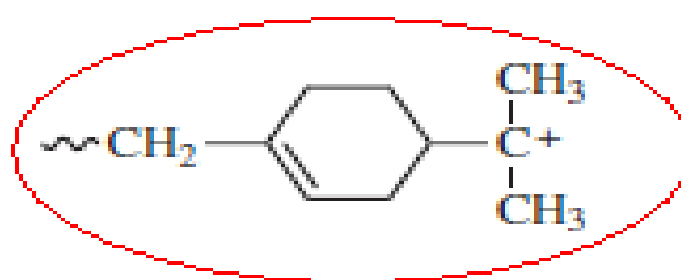
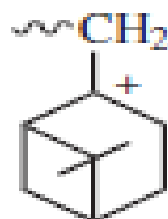
## I.2/ Propagation



**Rearrangements** → stable carbocations

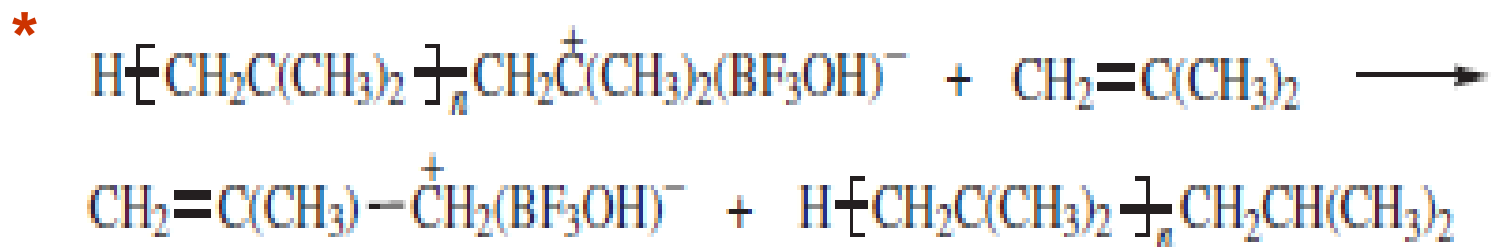
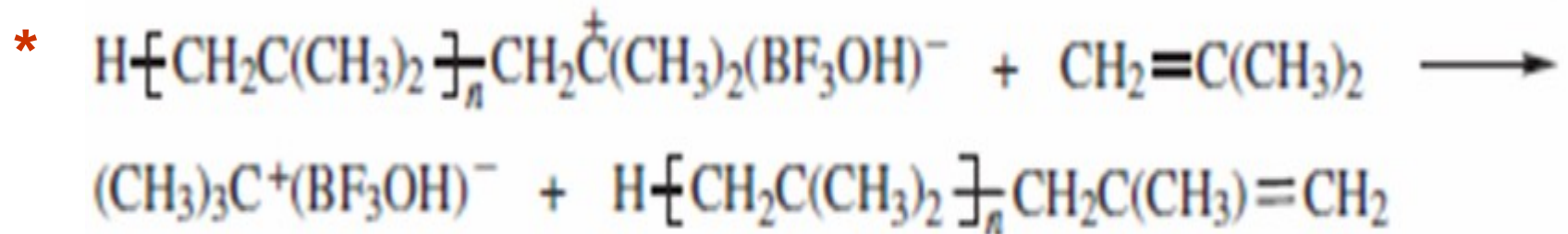
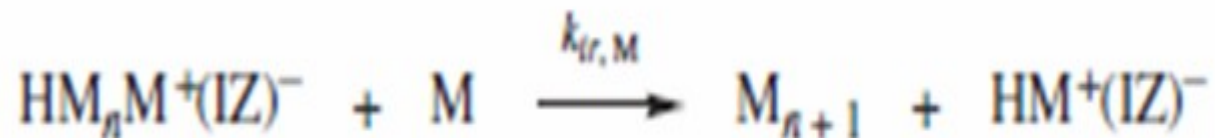


$\beta$ -Pinene



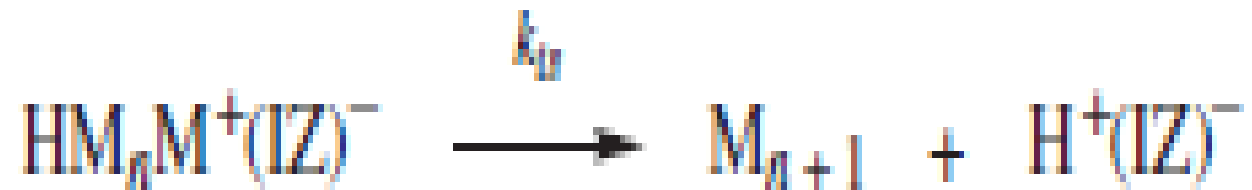
## I.3/ Chain Transfer and Termination

### a/ $\beta$ -Proton Transfer

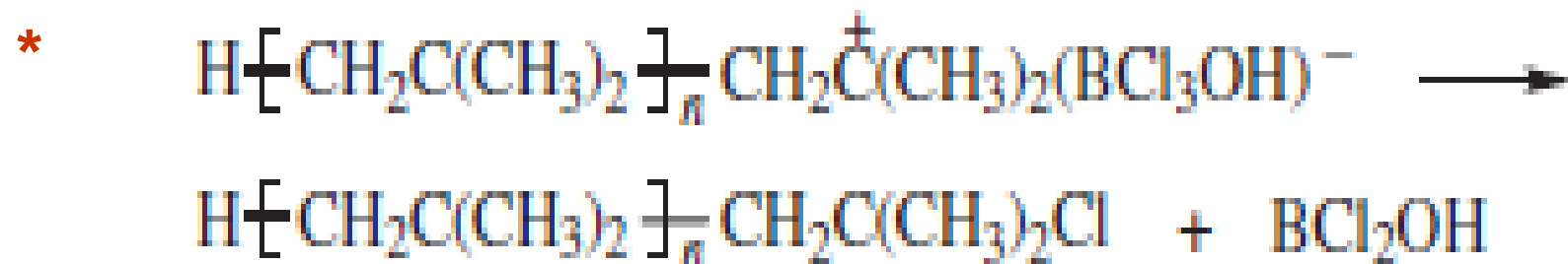
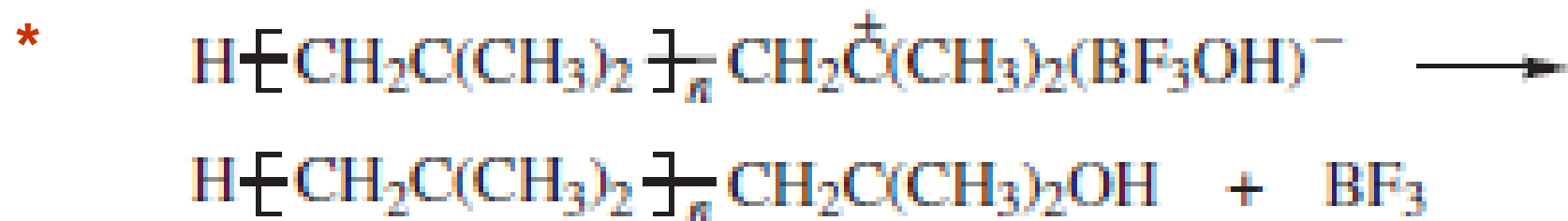
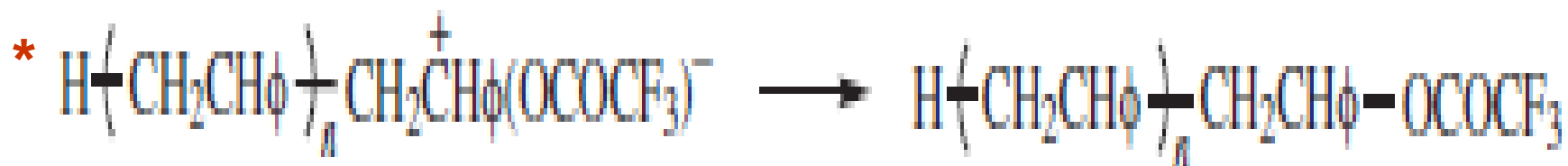
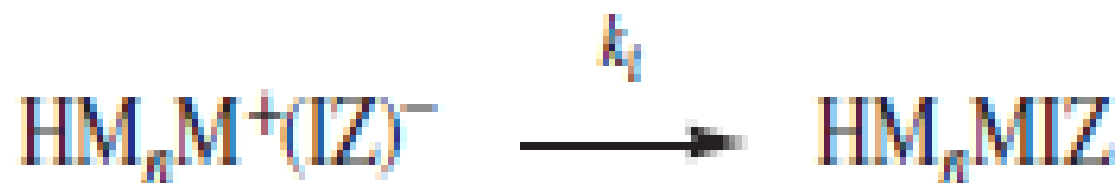


# Chain transfer to counterion

*spontaneous  
termination*



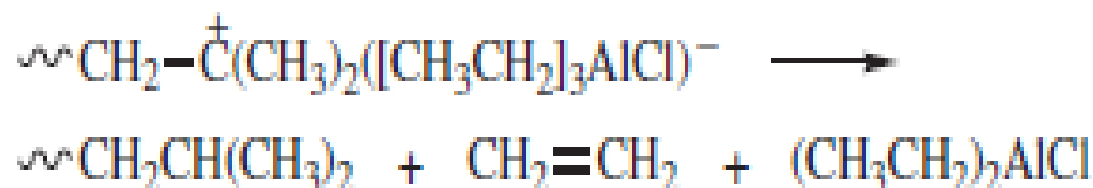
## Combination with Counterion



Termination occurs by *alkylation*



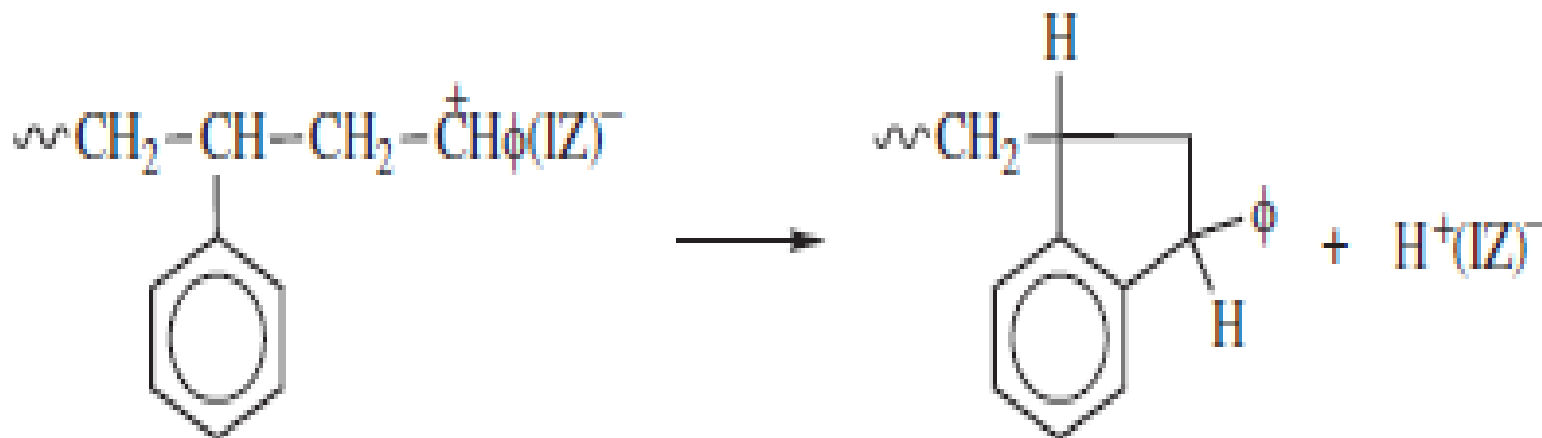
or *hydridation*:



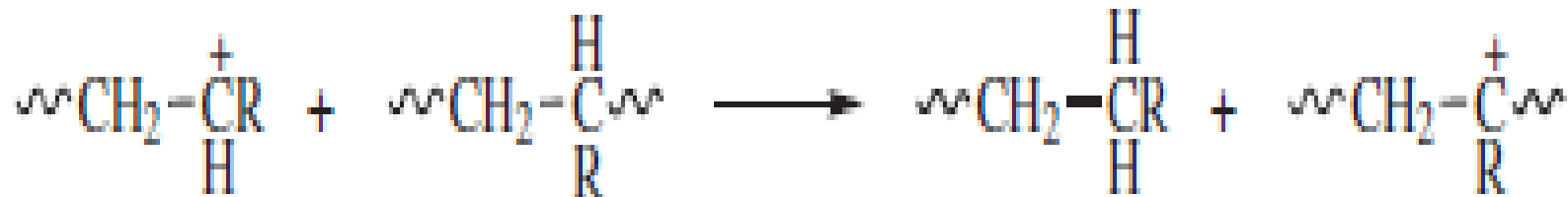


# Chain Transfer to Polymer

\* Intramolecular electrophilic aromatic substitution (or backbiting)



\* Intermolecular hydride transfer to polymer



## I.4/ Effect of Reaction Medium

### \* Solvent Effects

*Polymerization rates and polymer molecular weights increase with increasing solvent polarity*

#### Effect of Solvent on Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene by Iodine at 30°C<sup>a</sup>

Solvent	$k_p^{\text{app}}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub> , 3/1	1.8
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub> , 1/1	0.31
CCl <sub>4</sub>	0.12

<sup>a</sup>Data from Kanoh et al. [1965].