

Trường Đại Học Bách Khoa Đà Nẵng
Khoa Hoá

HOÁ HỌC CAO PHÂN TỬ

TS. Đoàn Thị Thu Loan

Năm 2010

Giới thiệu chung

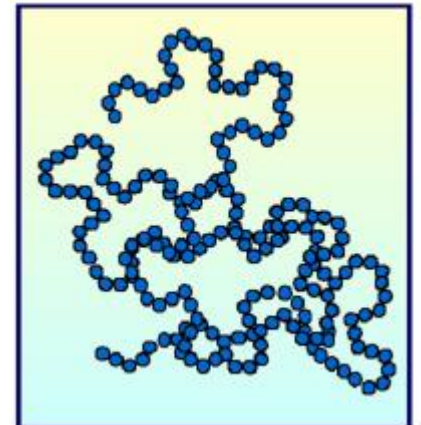
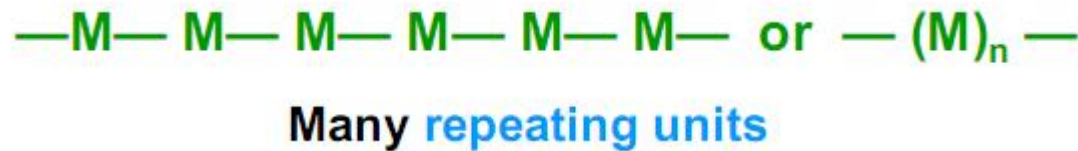
- Người dân Nam Mỹ ở thời kỳ tiền sử đã biết dùng cao su thiên nhiên để tạo các sản phẩm (1492)
- Biến tính polymer tự nhiên (giữa thế kỷ 19)
- Tổng hợp polymer (đầu thế kỷ 20)
- Khoa học polymer bắt đầu từ 1920
- Khoa học và công nghệ các hợp chất Cao phân tử phát triển mạnh vào những năm 60-70

Khái niệm cơ bản

Monomer = Mono + mer
 ↓ ↓
 one unit, part, segment

∅ The linked monomers form a chain-like structure called a polymer:

Polymer = Poly + mer
 ↓
 many

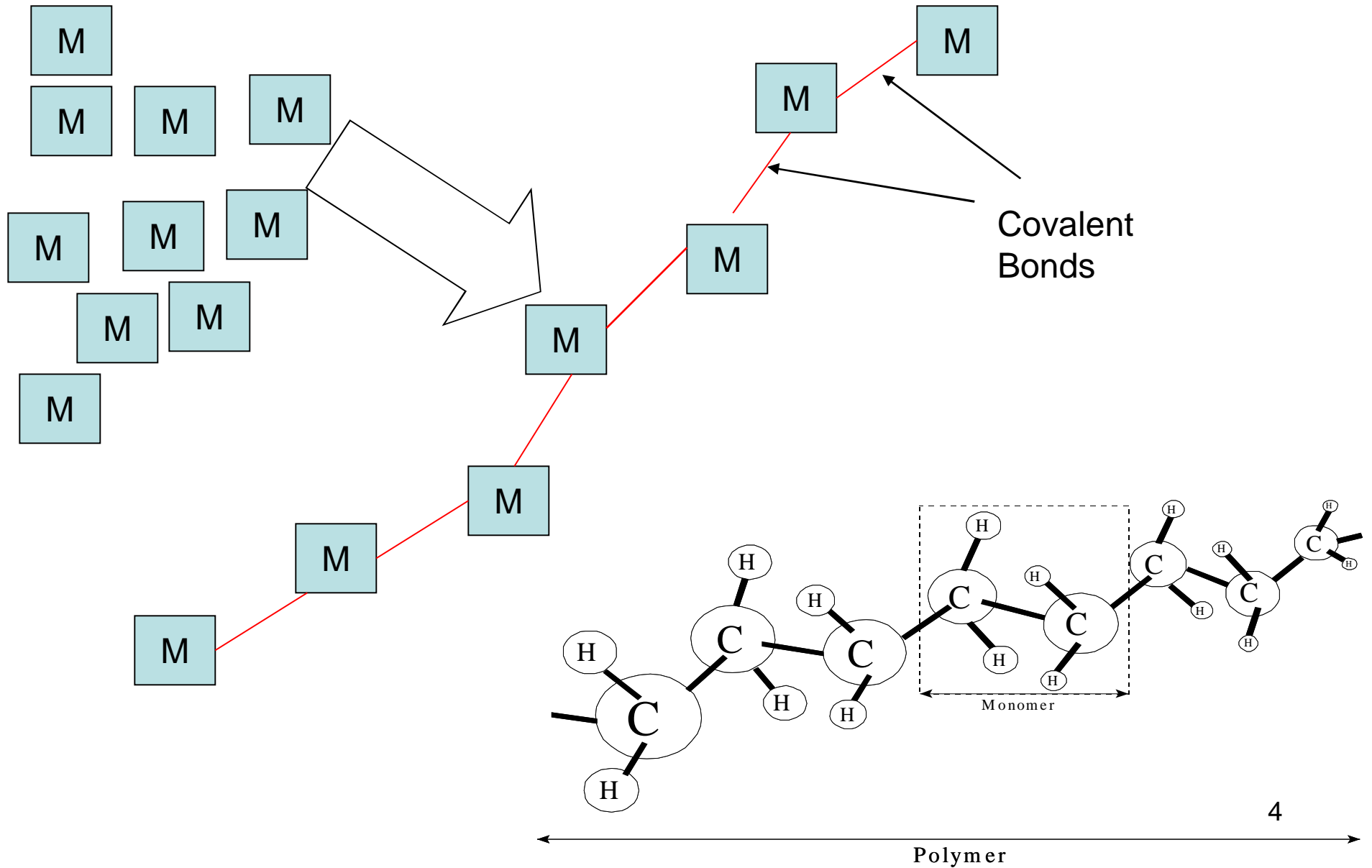


Oligomer = Oligos + mer
 ↓
 few

Monomer ⇒ Oligomer ⇒ Polymer

polymer

Monomers

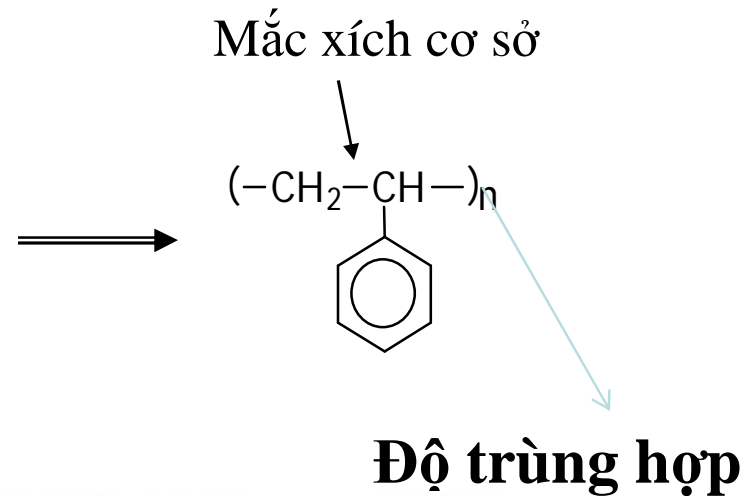
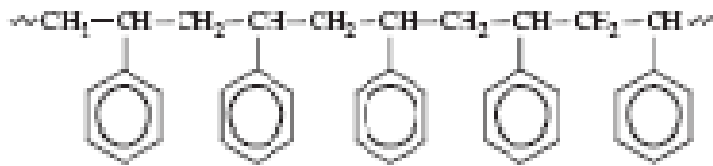


Polymer Structure

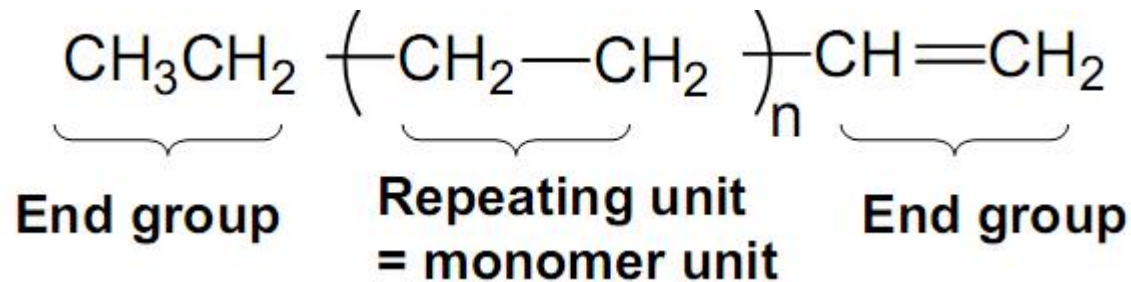
1) Repeating Unit depends on monomer used in synthesis

-Là những nhóm nguyên tử nhất định tham gia lặp lại nhiều lần trong mạch phân tử polymer

Ex: Polystyren



2) End groups: structural units that terminate polymer chains



Polydispersity/Molecular Weight Distribution: Types of Molecular Weight

Number Avg. MW

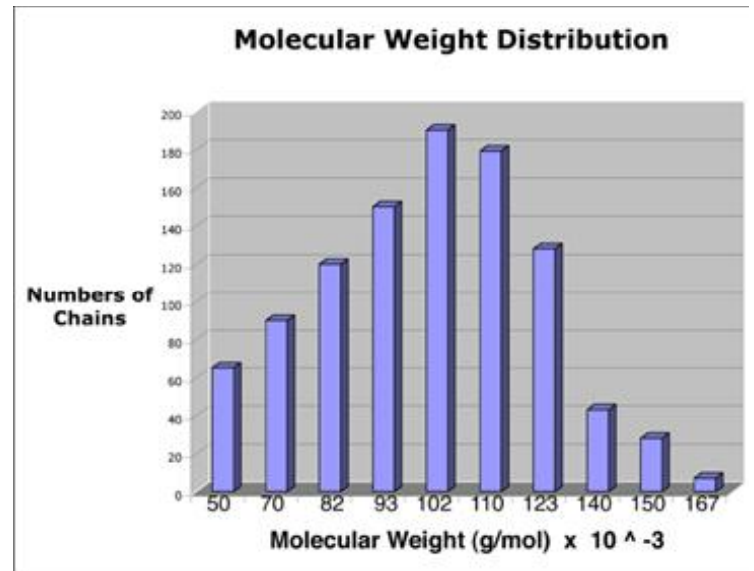
$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

M_i : KLPT của phân tử thứ i
 N_i : Số phân tử có KLPT M_i

WeightAvg. MW

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$$

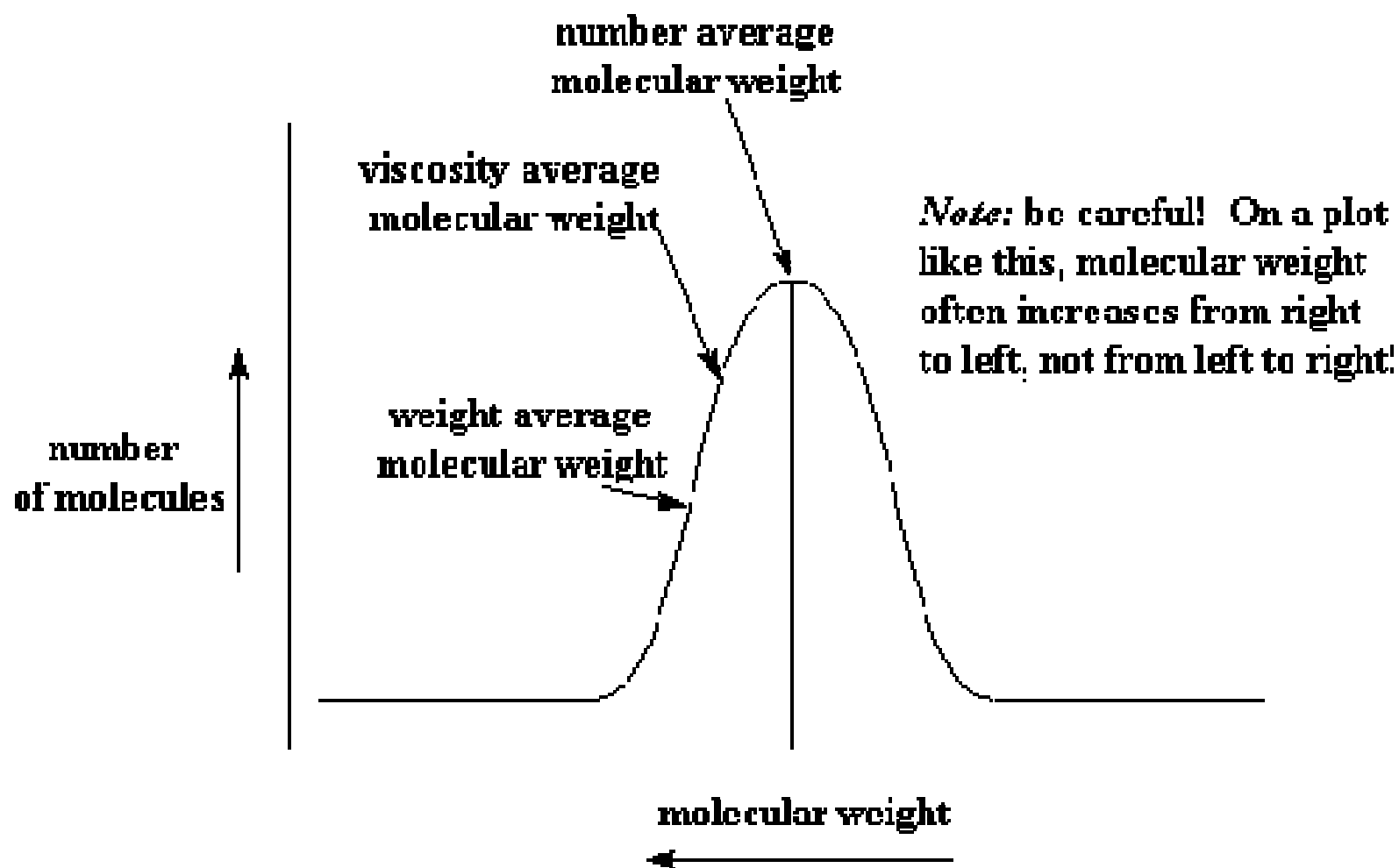
$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \text{polydispersity index (PDI)}$$



ViscosityAvg. MW

$$M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

Polydispersity/Molecular Weight Distribution: Types of Molecular Weight



Polydispersity/Molecular Weight Distribution: Types of Molecular Weight

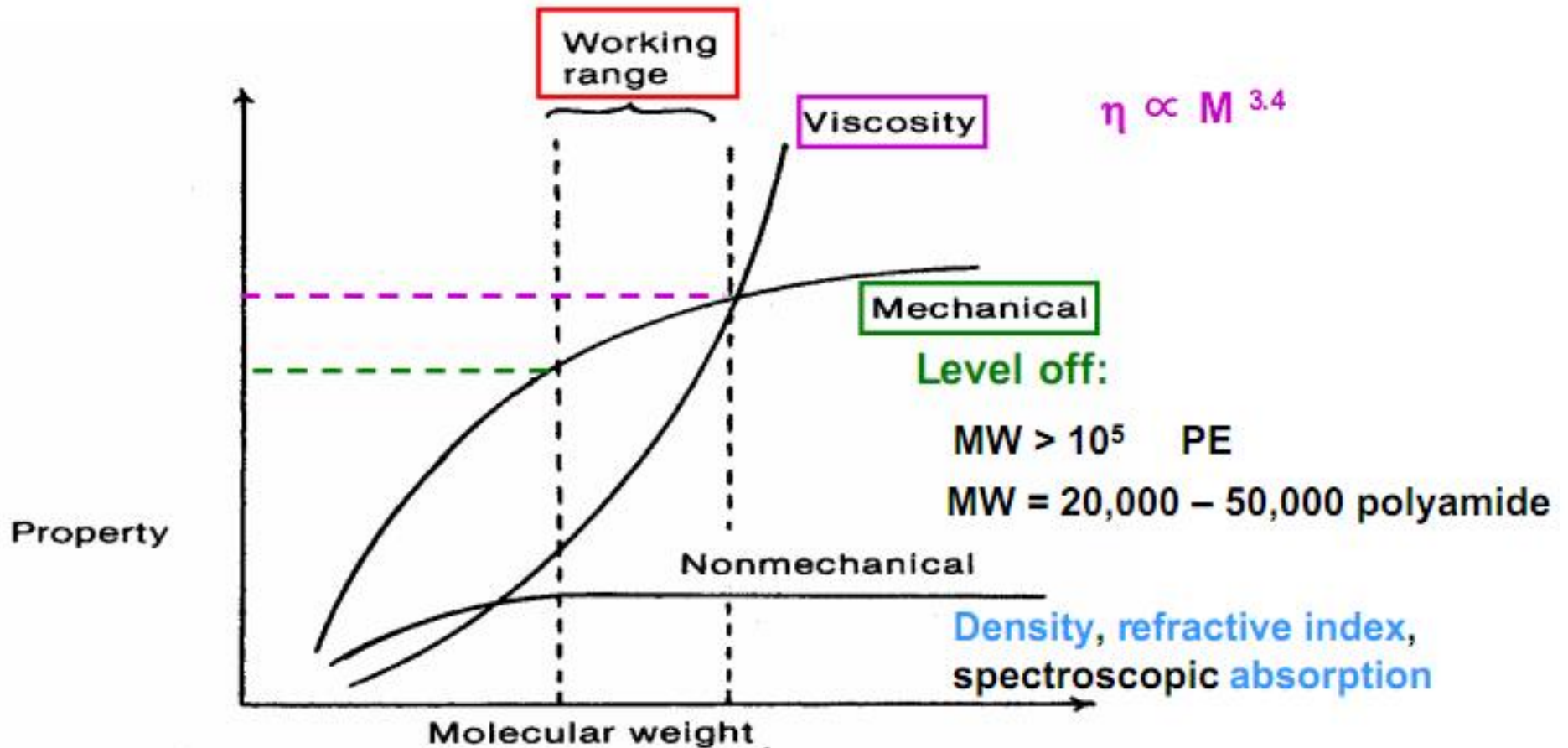
N_i (mol or # fxn)	M_i (mol wt)	$N_i M_i$	$N_i M_i^2$	
0.10	50,000	5,000	2.5×10^8	$M_n = ? \text{ g/mol}$ $M_w = ? \text{ g/mol}$ $PDI = M_w/M_n = ?$
0.22	70,000	15,400	1.078×10^9	
0.51	82,000	41,820	3.42924×10^9	
0.10	93,000	9,300	8.6490×10^9	
0.07	102,000	7,140	7.2828×10^8	

M_i : KLPT của phân tử thứ i

N_i : Số phân tử có KLPT M_i

Mechanical Properties

Fig 4.6. Dependence of **properties** on **M.W.**



Các tính chất đặc trưng của polymer

Ø Polymer đồng thời có các tính chất của vật thể rắn và lỏng

Ø Độ nhớt của dung dịch polymer rất cao

Ø Khả năng polymer trương lên trong khi hòa tan

Ø Tính bất đẳng hướng

Traĩng thài vấĩ lí ãĩc trĩng

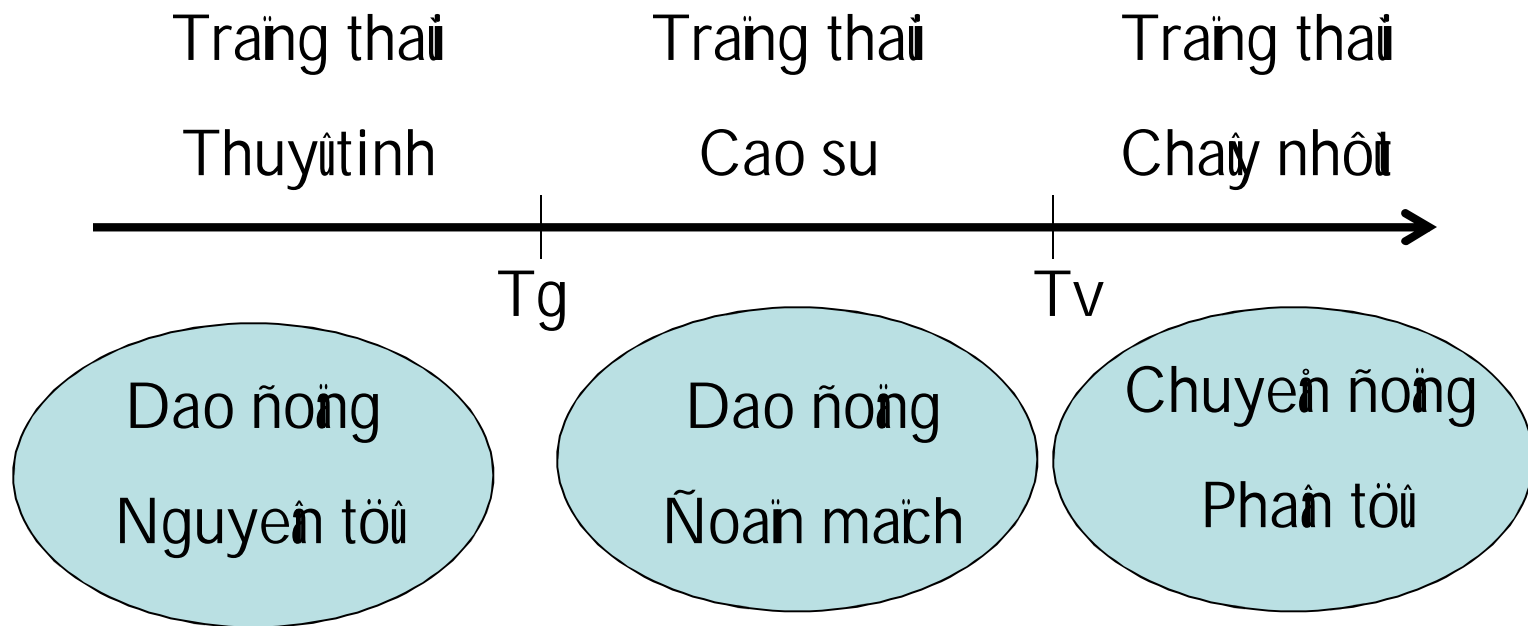
Traĩng thài pha cĩ bảĩn củĩ polime vớĩ ãĩnh hĩnh:

- ✓ Traĩng thài thuyũtĩnh.
- ✓ Traĩng thài cao su (mĩm cao).
- ✓ Traĩng thài chấĩ nhũt.

Trang thài pha cĩ bảĩn củĩ polime kết tĩnh:

- ✓ Traĩng thài kết tĩnh.
- ✓ Traĩng thài ãĩng chấĩ.

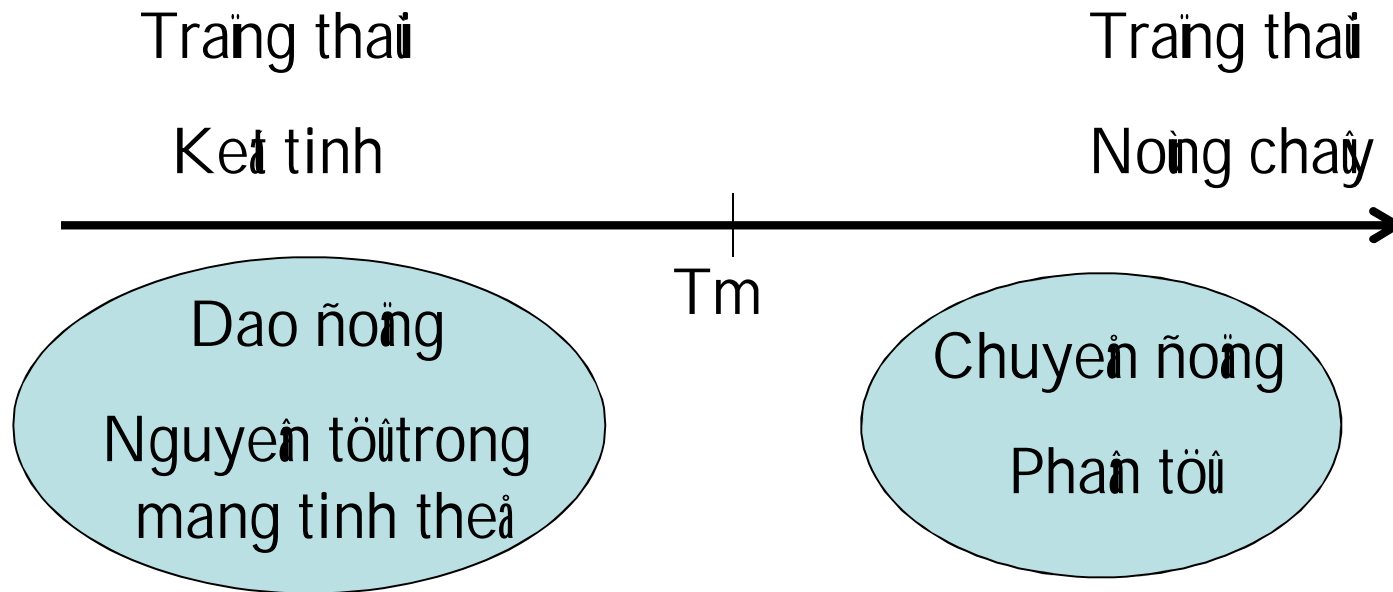
Trạng thái pha của polime với hình ảnh



Tg: Nhiệt độ chuyển thủy tinh

Tm: Nhiệt độ chảy nhớt

Trạng thái pha của polime kết tinh

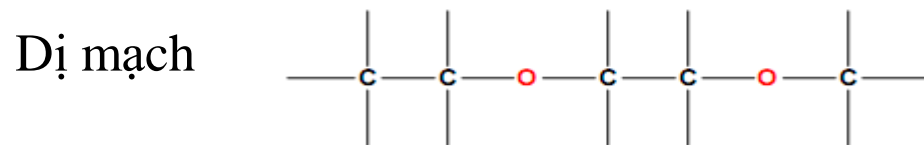
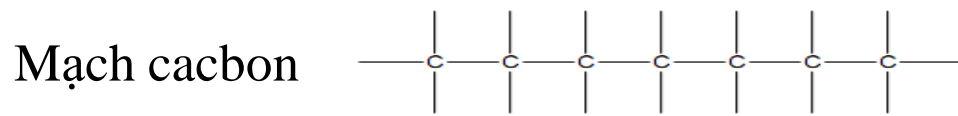


T_m : Nhiệt độ nóng chảy

Phân loại

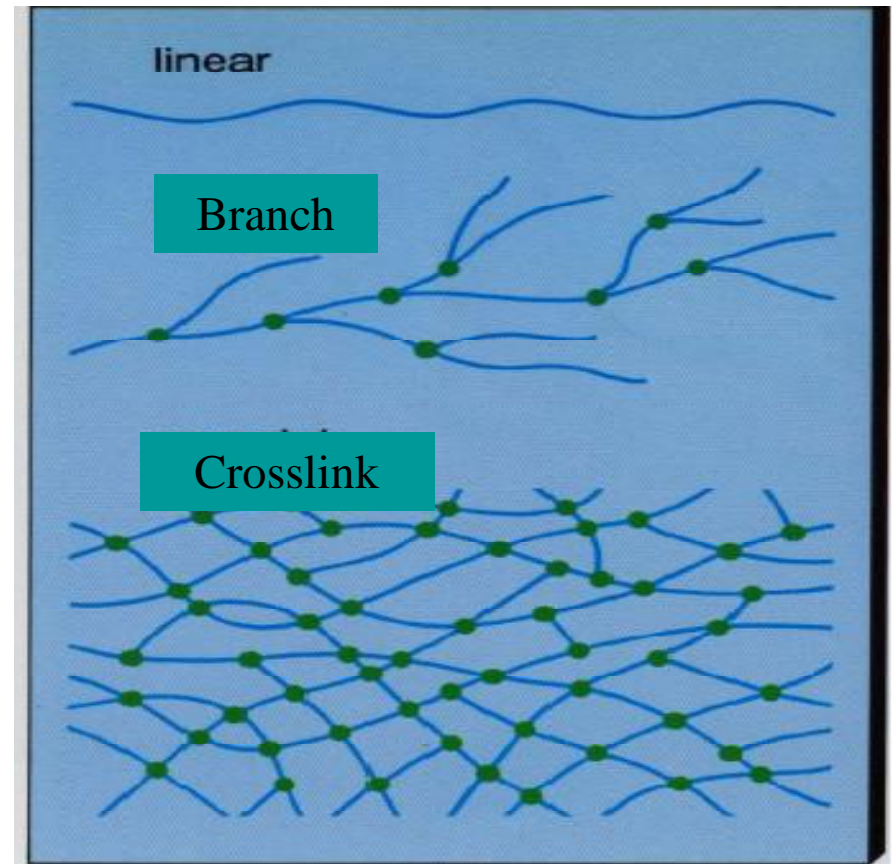
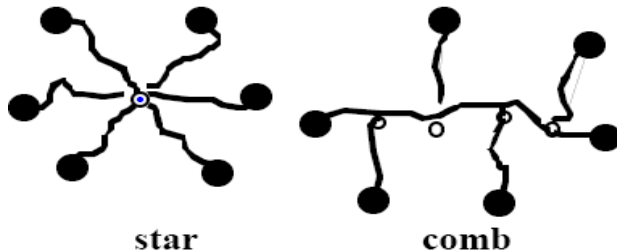
-Theo nguồn gốc: thiên nhiên + tổng hợp

-Theo thành phần hoá học của mạch chính:



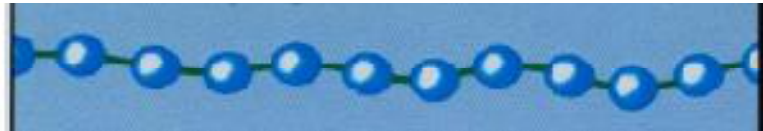
Vô cơ

-Theo cấu trúc mạch: thẳng, nhánh, không gian ba chiều



-Theo thành phần monomer:

- **Homopolymers:** One sort of basic units (monomers).



- **Copolymers (heteropolymers):** \geq two sorts of monomers

Homopolymer -A-A-A-A-A-A-A-A-

Random copolymer -A-B-B-A-B-A-A-B-

Alternating copolymer -A-B-A-B-A-B-A-B-

Block copolymer -A-A-A-A-B-B-B-B-

Graft copolymer -A-A-A-A-A-A-A-A-
 |
 B-B-B-B-B-B-

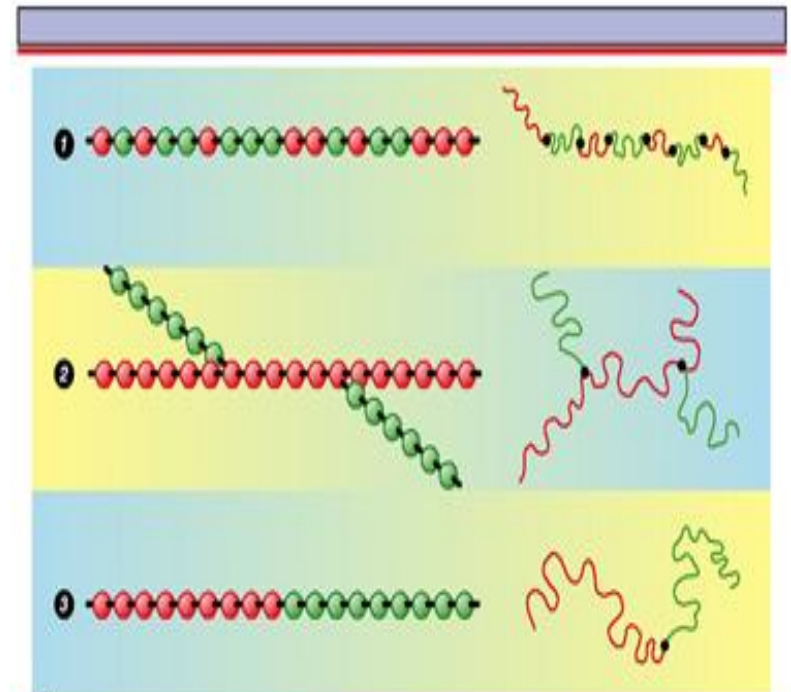
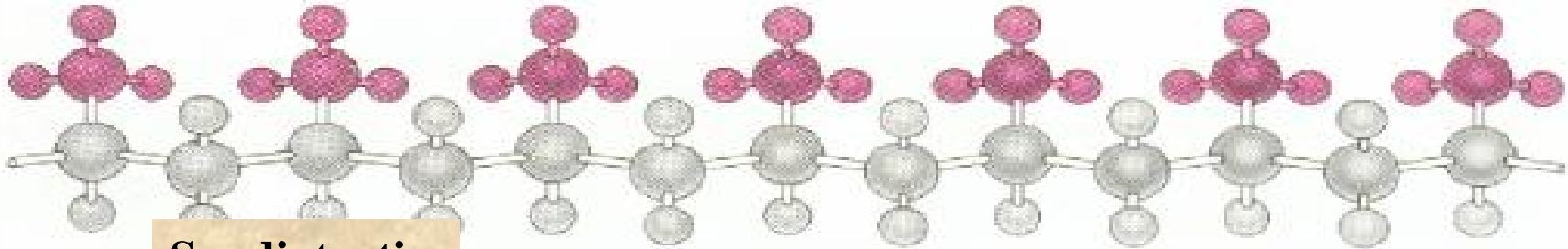


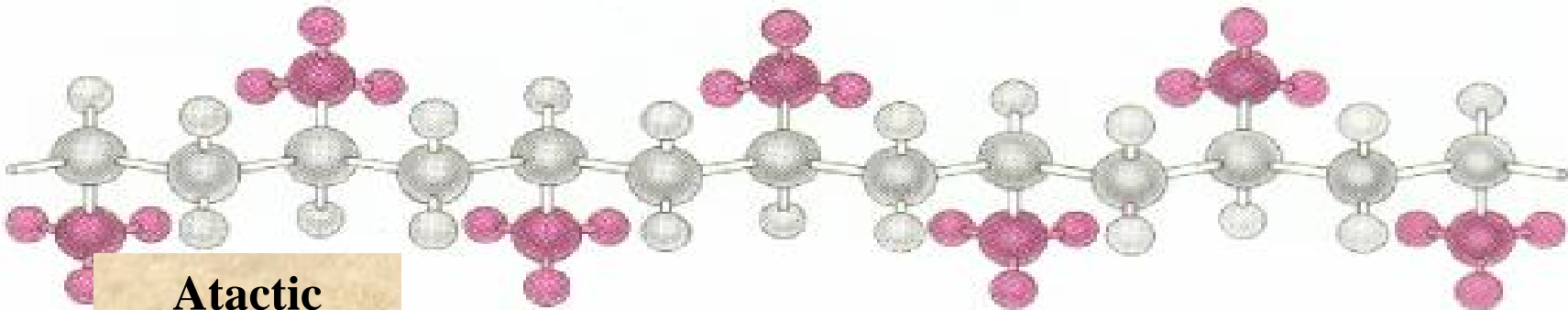
FIG. 17

-Theo cách sắp xếp nhóm chức trong không gian:

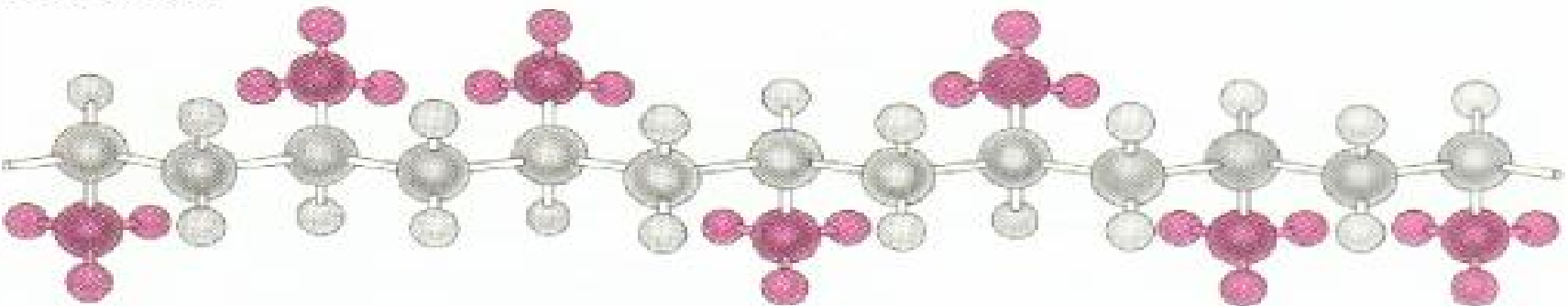
Isotactic
isotaktisch



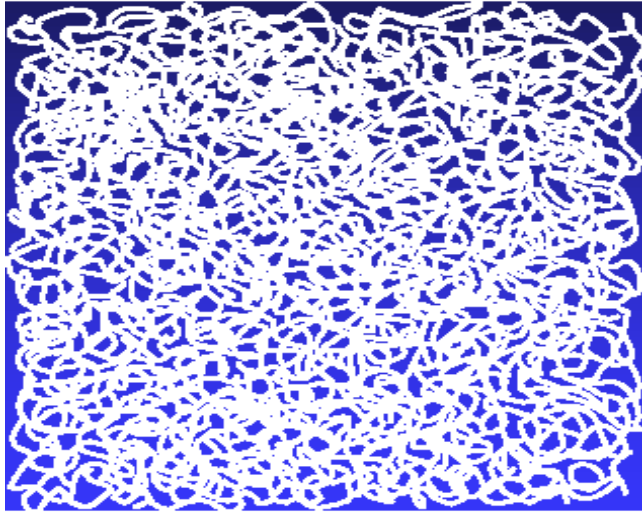
Syndiotactic
syndiotaktisch



Atactic
ataktisch

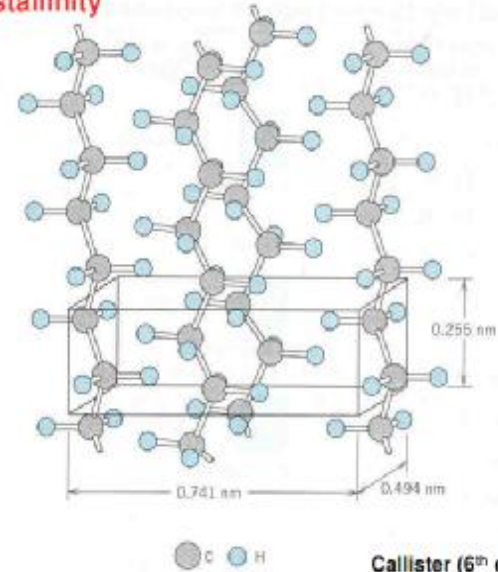


Phân loại theo trạng thái pha



Polime vô ãnh hình

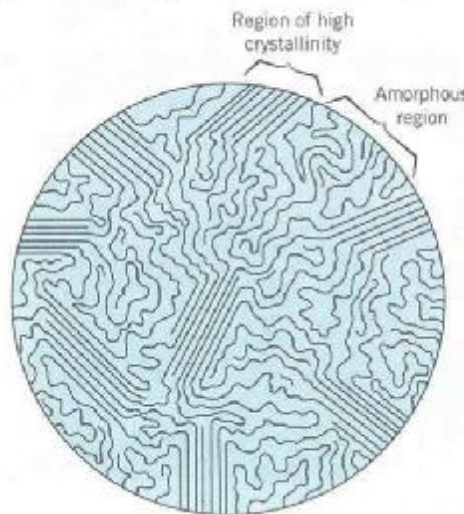
Polymer crystallinity



Callister (6th ed.) p. 470

Polime kết tinh

In practice, polymers are semi-crystalline



Callister (6th ed.) p. 471

Factors influencing crystallinity

- Cooling rate
- Chain complexity and regularity
- Side group size
- Tacticity
- Cross-linking, Branching

HDPE and LDPE

- High density polyethylene: linear chains, branching minimised \Rightarrow efficient alignment of chains, 90% crystallinity.

$E = 1 \text{ GPa}$

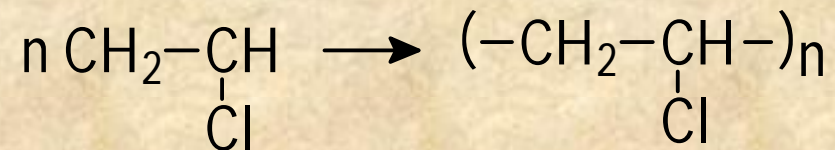
- Low density polyethylene: branched chains \Rightarrow inefficient alignment of chains, 50-60% crystallinity.

$E = 0.2 \text{ GPa}$

Nomenclature (danh pháp)

Poly + (monomer/repetitive unit)

- Ex 1: poly(vinyl clorua) = poly + vinyl clorua



- Ex 2:



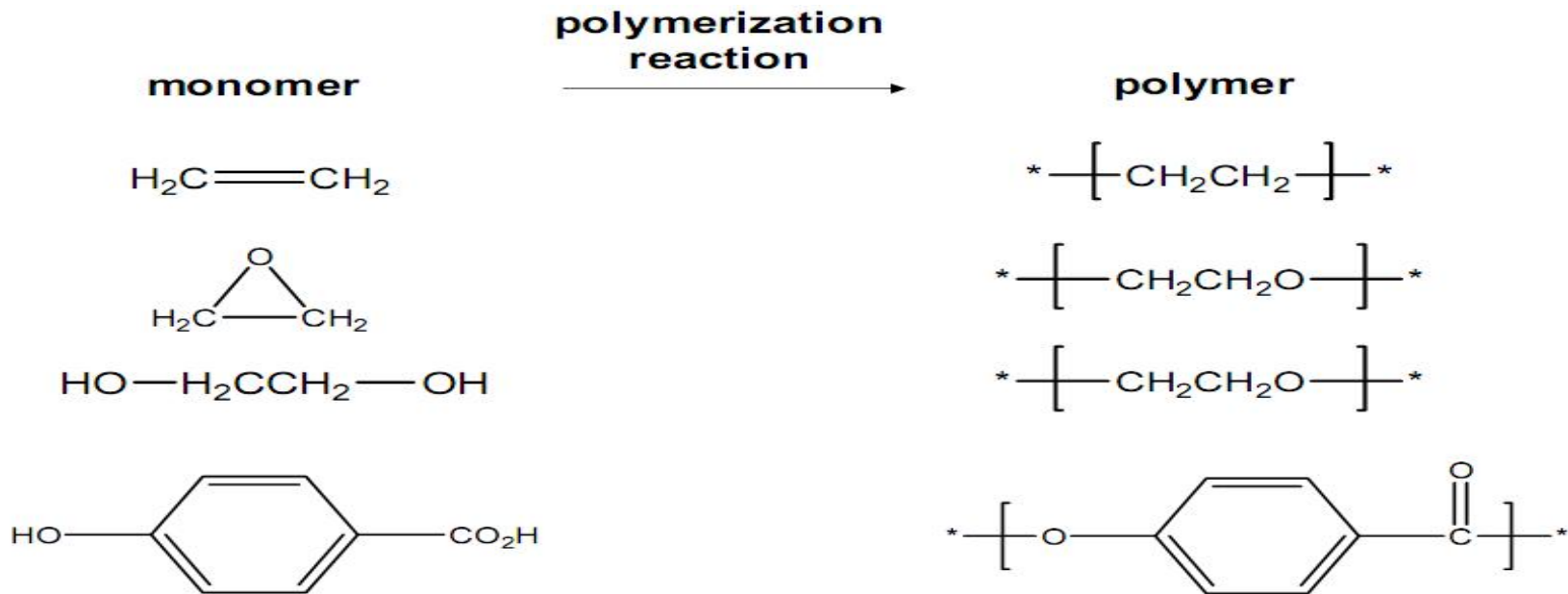
- Ex 3:



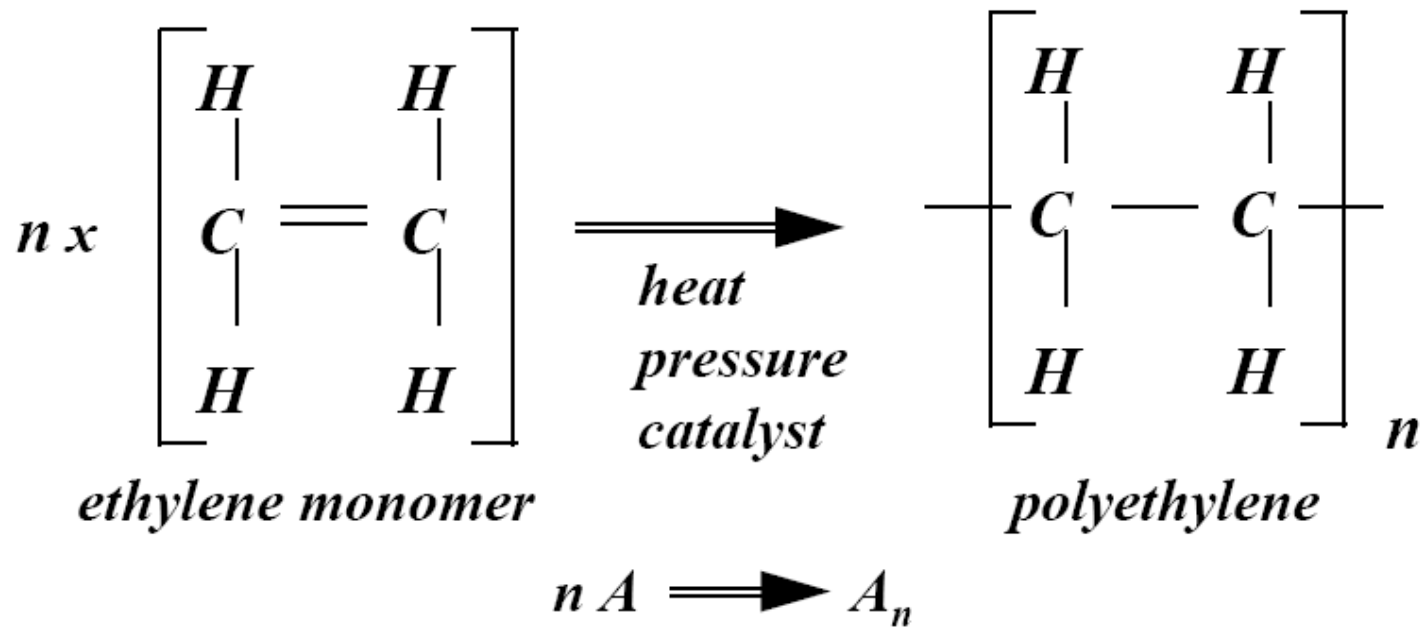
TỔNG HỢP (polymerization)

ü Trùng hợp (Chain Growth, Addition polymerization)

ü Trùng ngưng (Step Growth, Condensation polymerization,)



Trùng hợp

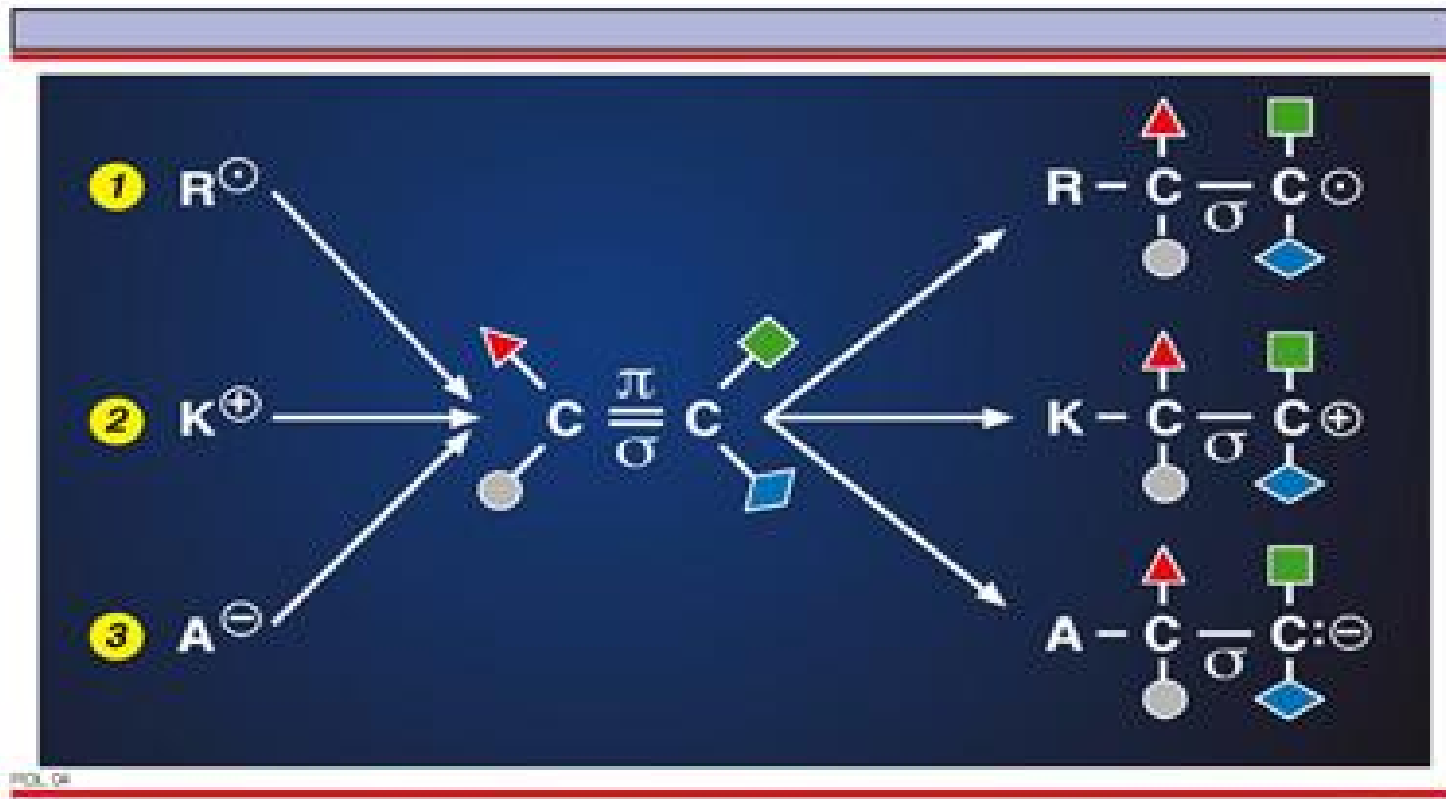


Phân loại

• Dựa vào bản chất của trung tâm hoạt động:

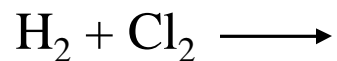
- Trùng hợp gốc tự do (TH gốc chuỗi)

- Trùng hợp ion: cation hay anion

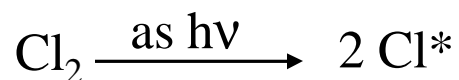


Trùng hợp gốc chuỗi

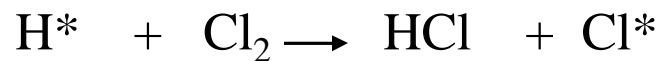
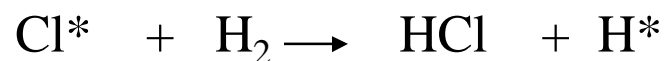
Cơ chế:



•Tạo thành trung tâm hoạt động:

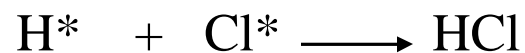


• Phát triển mạch



.....

•Đứt mạch

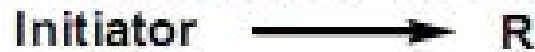


H*, Cl* va vào thành bình và mất khả năng hoạt động

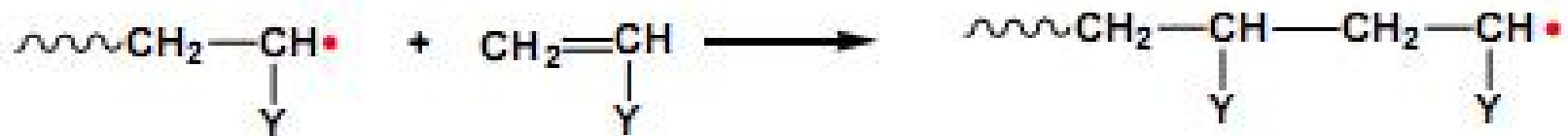
Mechanism of Polymerization

Initiation

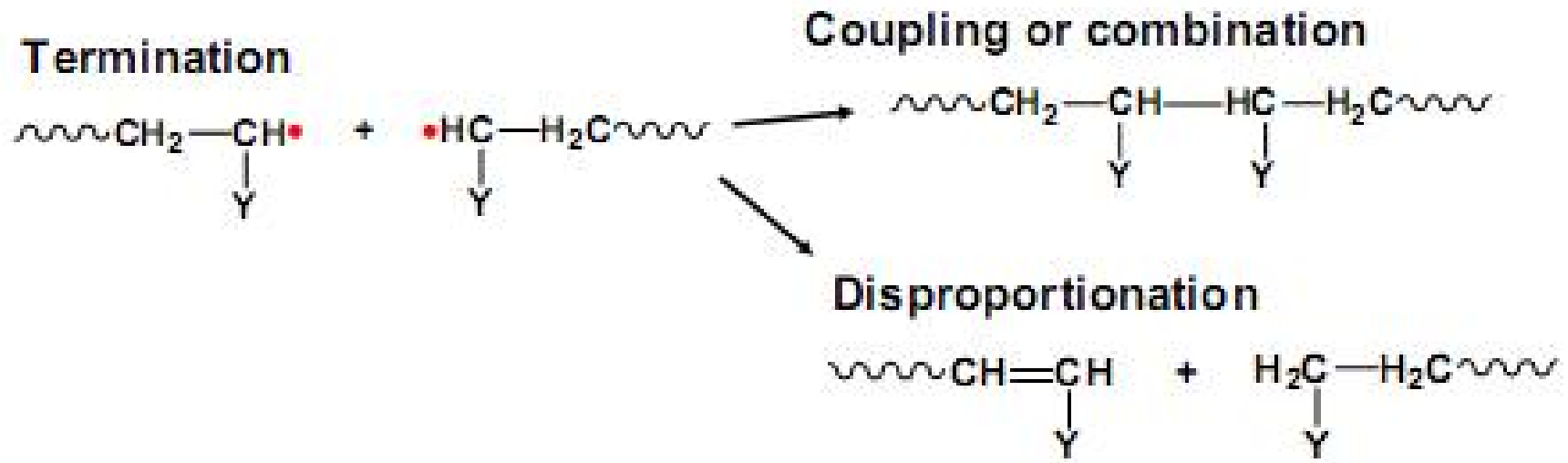
{ Formation of the **initiator radical**
{ **Addition** of the initiator radical to monomer



Propagation

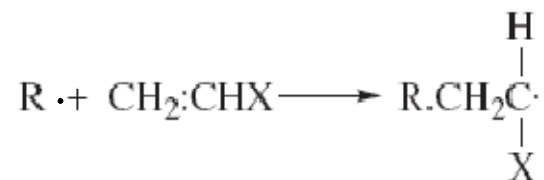


Termination

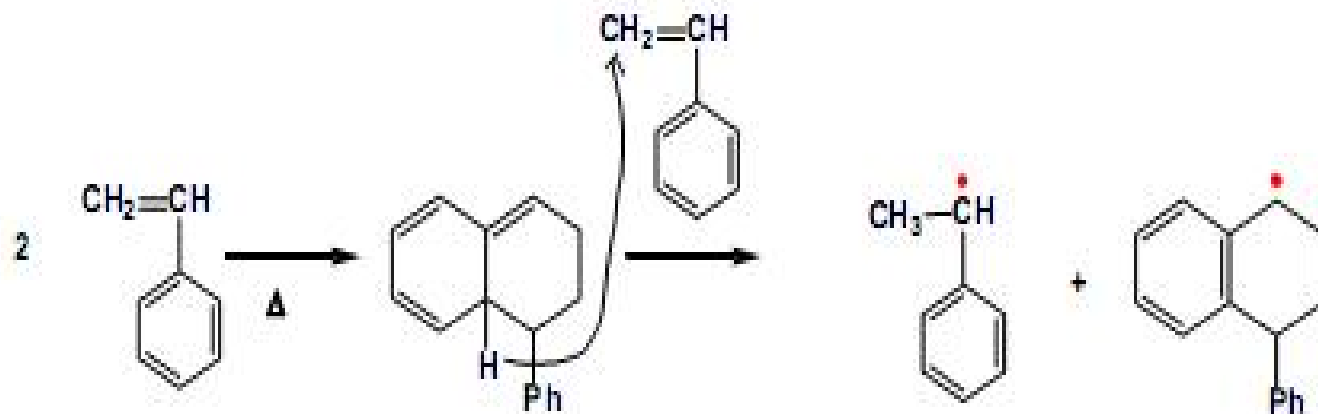
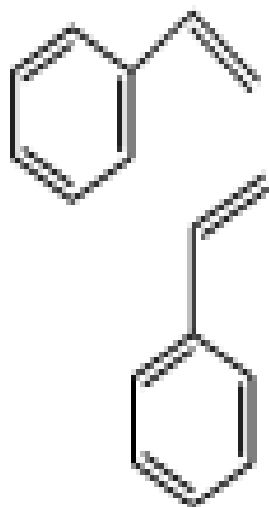
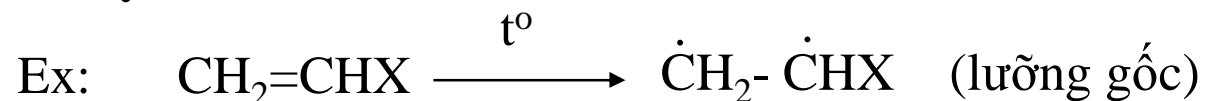


Giai đoạn khơi mào:

-Tạo ra các gốc tự do dưới tác động của điều kiện bên ngoài



Khởi mào nhiệt:

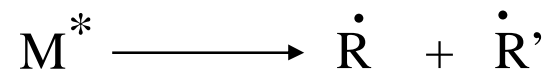
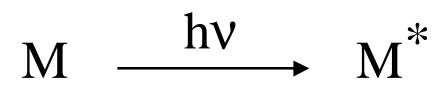


Diels-Alder dimer

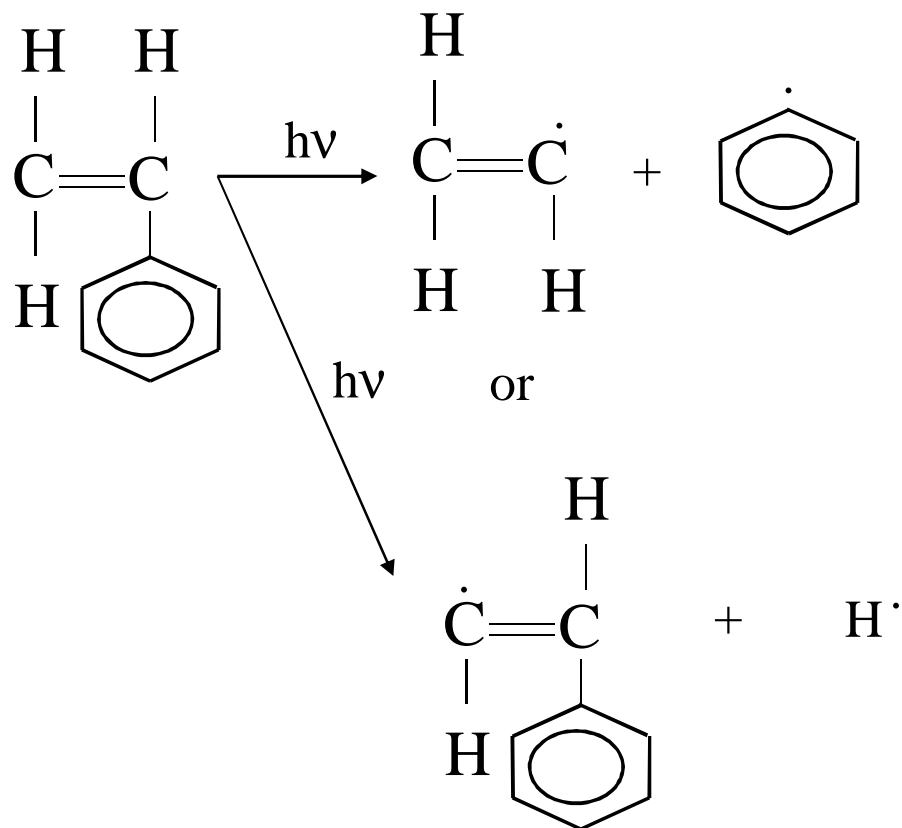
Transfer of **H atom** to monomer

Molecule-induced homolysis

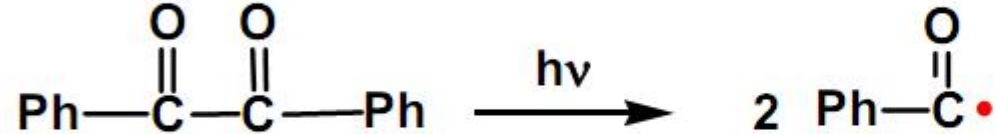
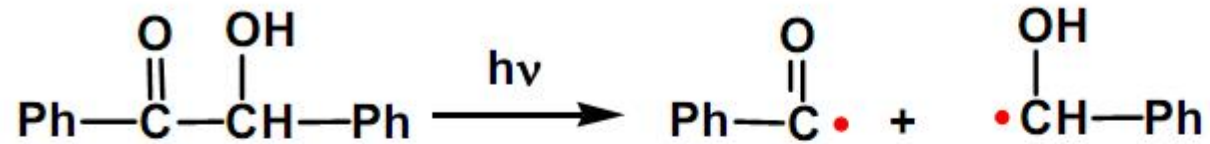
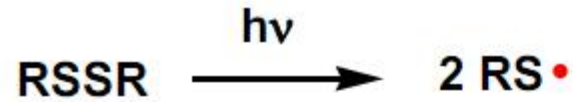
Khởi mào ánh sáng (UV)



Ex:



Photoinitiators



The **major advantages** of photoinitiation:

- The reaction is essentially **independent of temp**
- Polymerization may be conducted even at very **low temperatures**
- Better control** of the polymerization reaction

The reaction **can be stopped** simply by removing the light source

Khơi mào dùng các bức xạ:

-Tác nhân khơi mào gồm:

+Tia β (e^-)

+ Tia α (He^{2+})

+ Tia X

+ Tia γ

***Đặc điểm:**

-Xảy ra dưới tác dụng của bức xạ

-Bản chất giống với trùng hợp quang, Năng lượng hoạt hoá $E=0$, và không phụ thuộc nhiệt độ

-Vận tốc phản ứng có thể lớn do bức xạ có năng lượng lớn

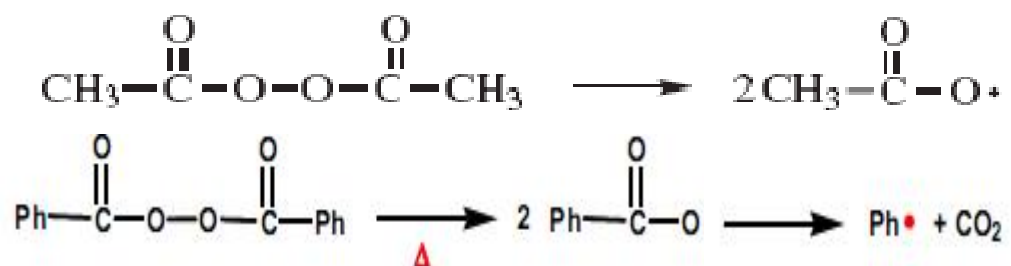
-Sản phẩm có độ tinh khiết cao

-Trở ngại duy nhất là giá thành cao (phải có thiết bị bảo vệ)

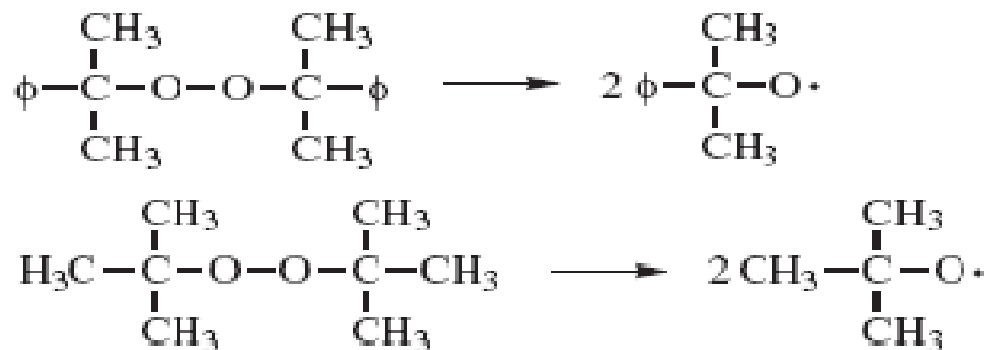
Khởi mào dùng chất khởi mào hoá học:

*Những chất khởi mào thường dùng:

-Acyl peroxides như acetyl và benzoyl peroxides

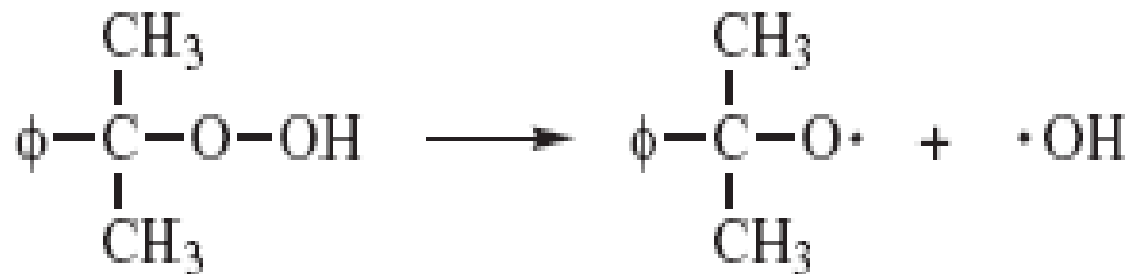
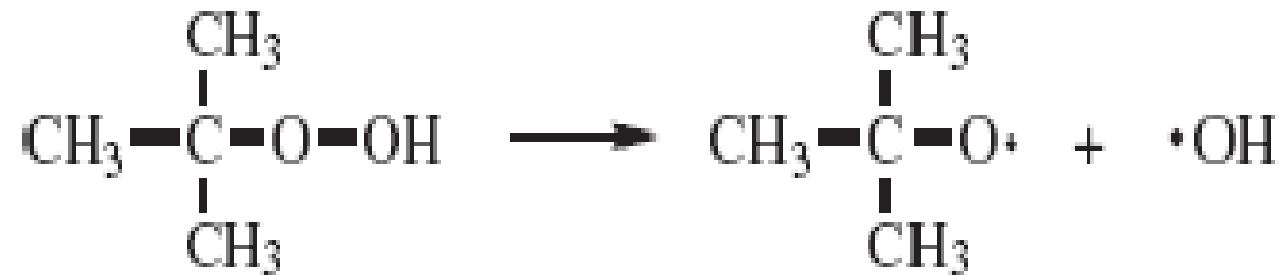


-Alkyl peroxides như cumyl và t-butyl peroxides

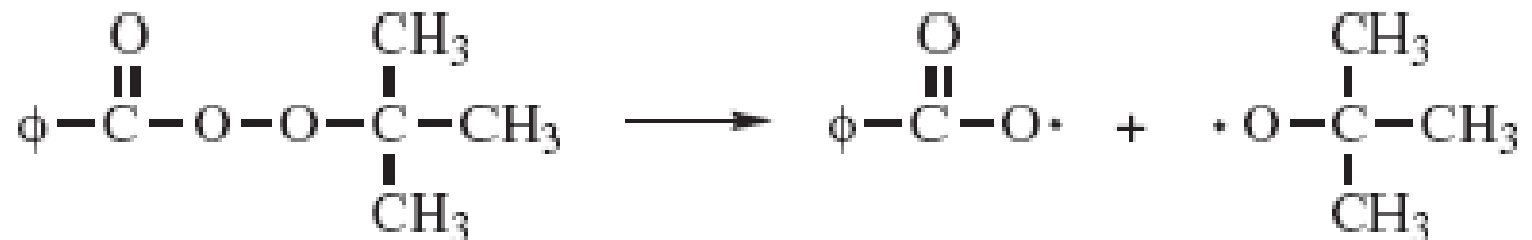


Chất khơi mào hoá học

-Hydroperoxides như t-butyl và cumyl hydroperoxides

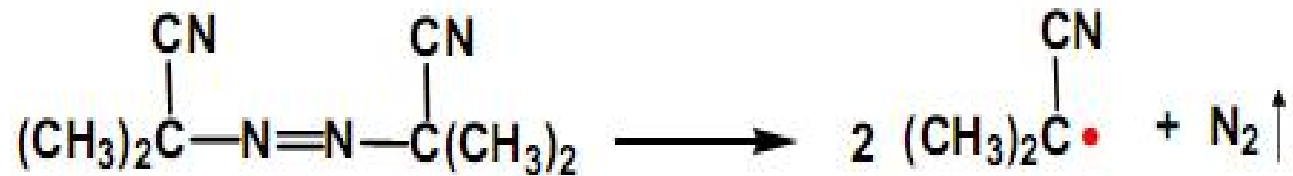


-Peresters như t-butyl perbenzoate:



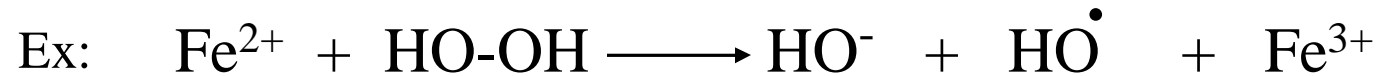
Chất khơi mào hoá học

-Azo: 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN)

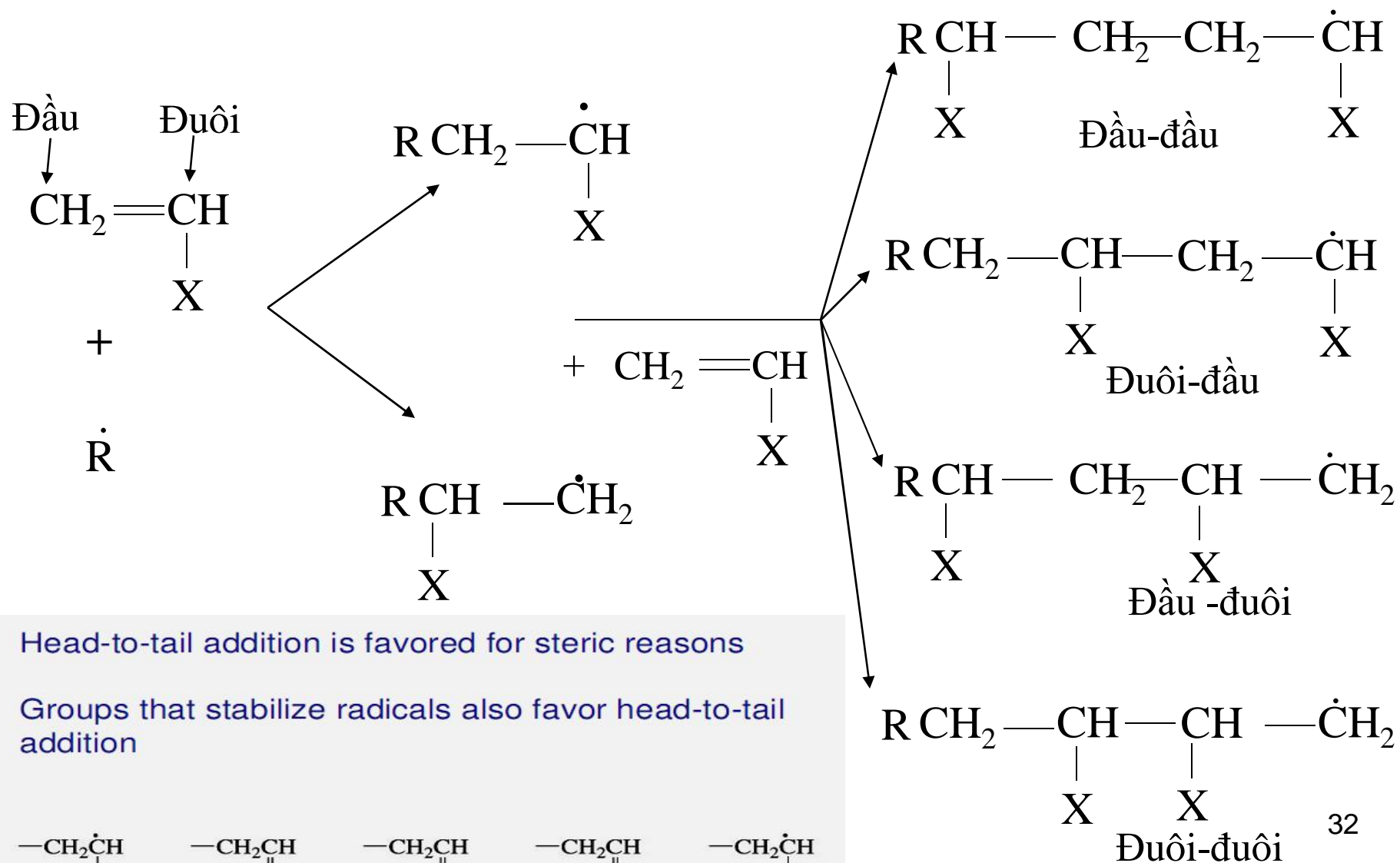


-Hệ thống oxy hoá khử: thường là muối (Fe^{+2} , Cr^{2+} , Ti^{2+} , Co^{2+} , ...)

tác dụng với một peroxyt (hạ thấp nhiệt độ phản ứng)

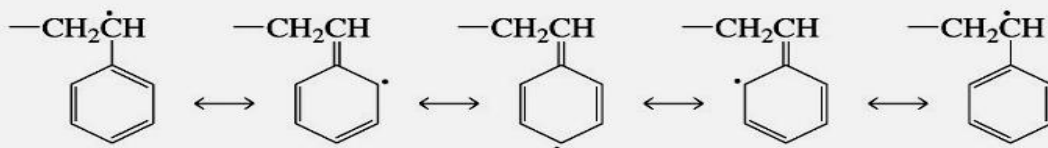


Phát triển mạch:



Head-to-tail addition is favored for steric reasons

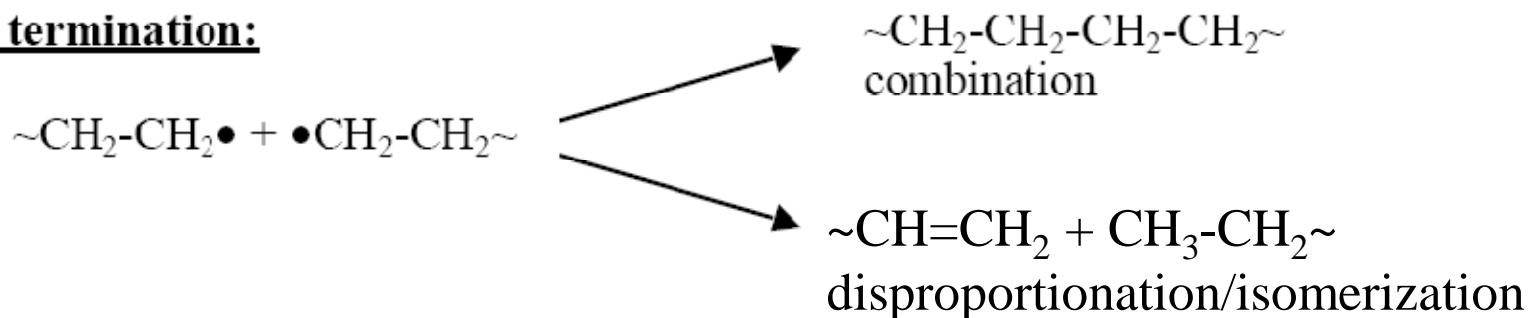
Groups that stabilize radicals also favor head-to-tail addition



Phản ứng ngắt mạch:

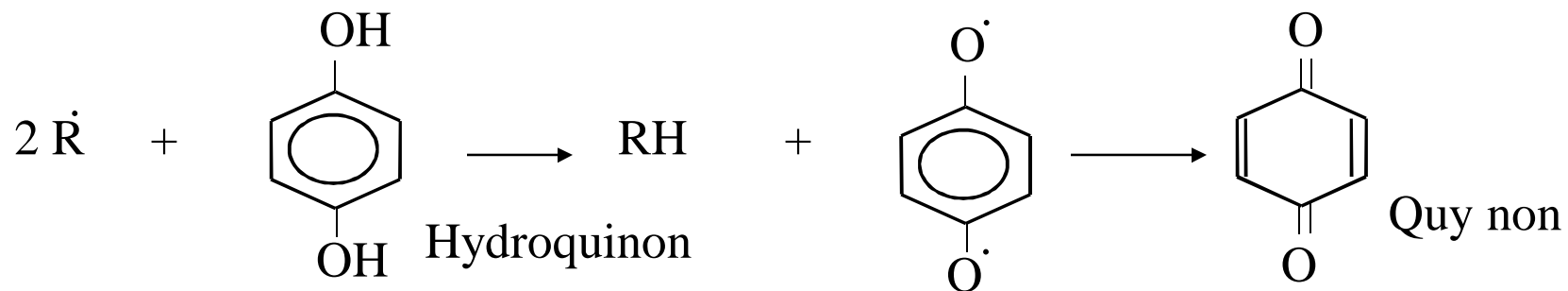
Sự kết hợp của các phân tử chứa gốc tự do, tạo các phân tử mất khả năng hoạt động

Chain termination:



* **Ngắt mạch bằng chất ức chế:** Dùng các chất để tiêu diệt gốc tự do

Ex:

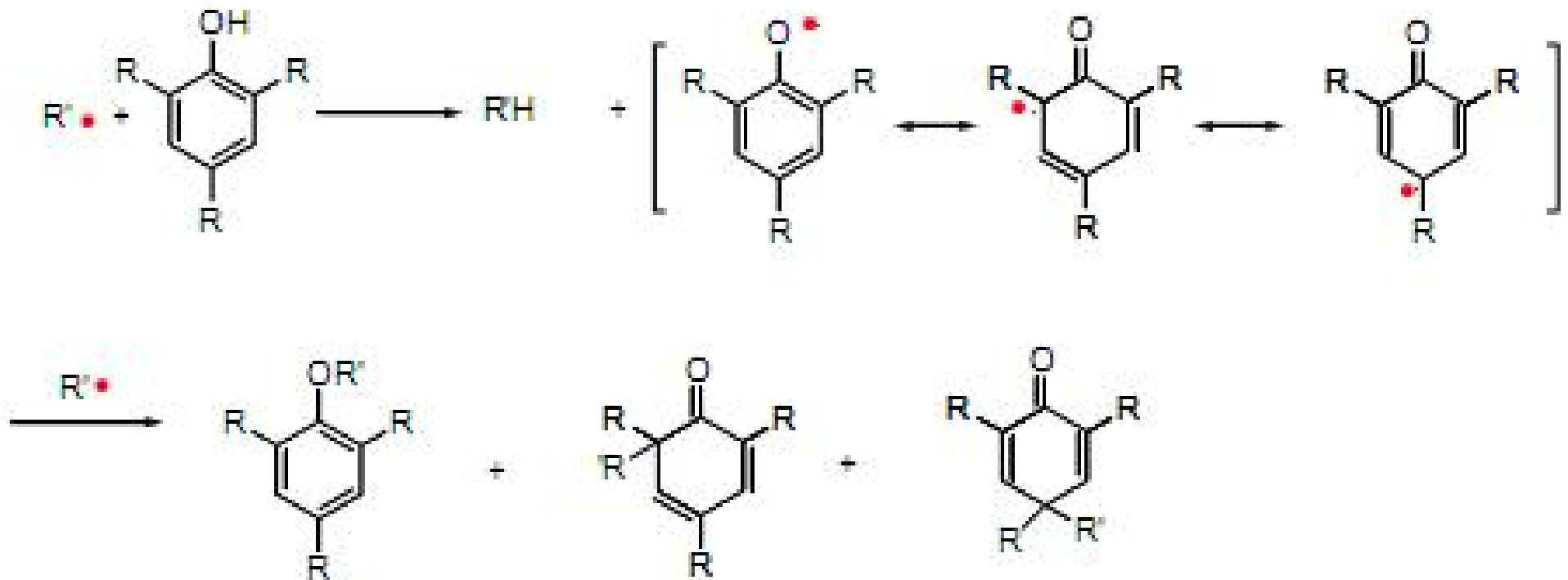


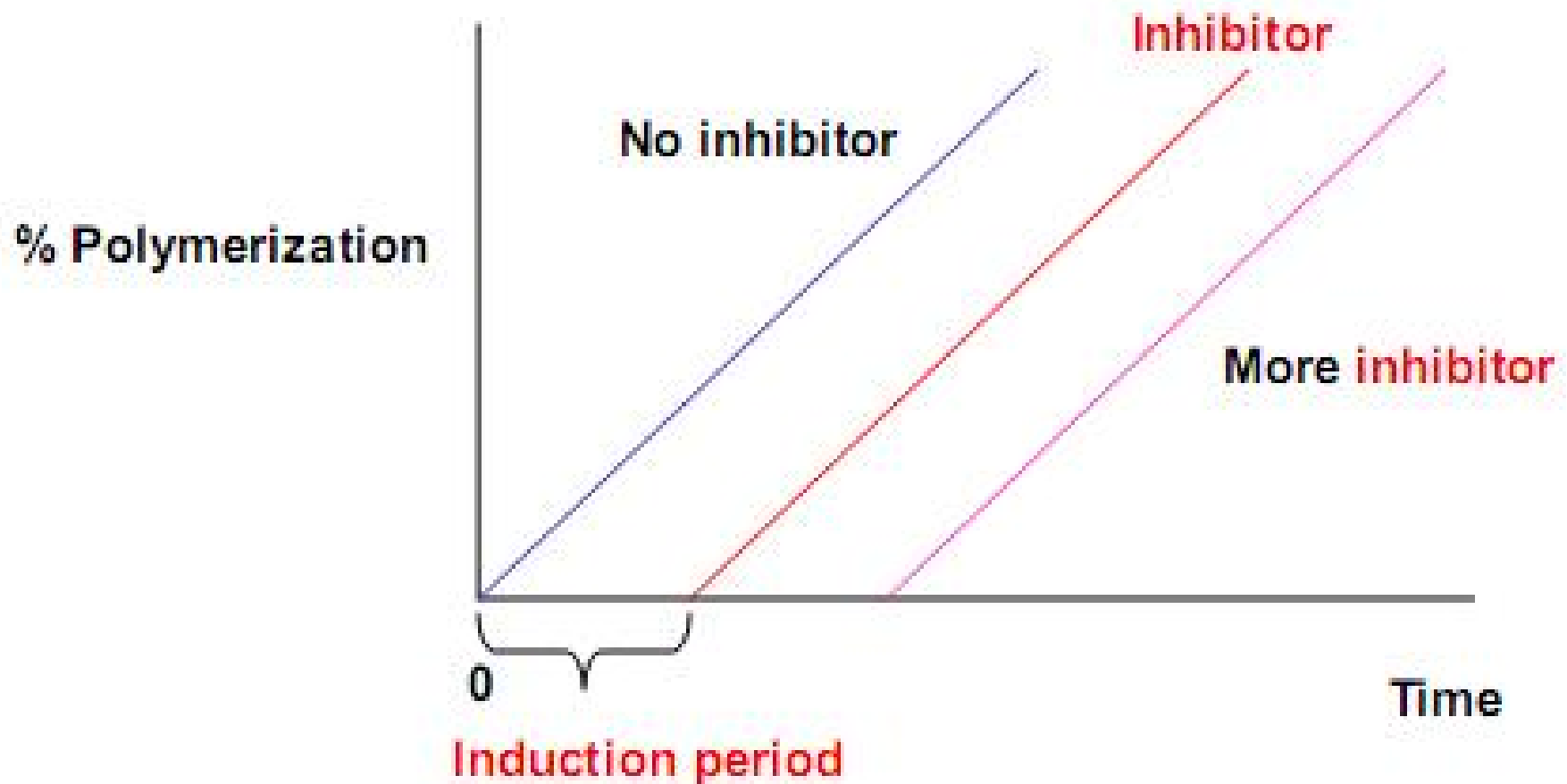
Inhibitors

Added to monomers to **prevent polymerization** during shipment or storage

Must be removed by distillation of monomer or extraction

Alkylated Phenol

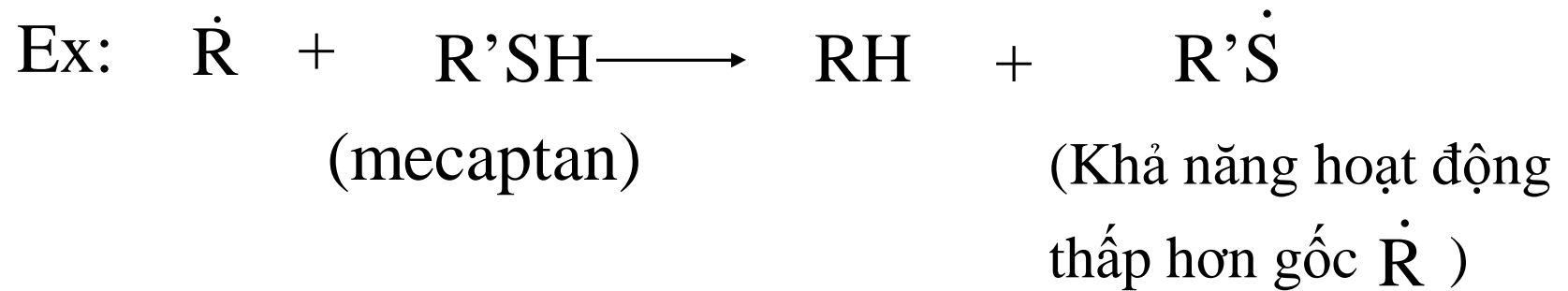




Induction periods are common even with purified monomer because of the presence of oxygen, which is, itself, an inhibitor.

Phản ứng ngắt mạch

***Sử dụng chất làm chậm**



Phản ứng truyền mạch

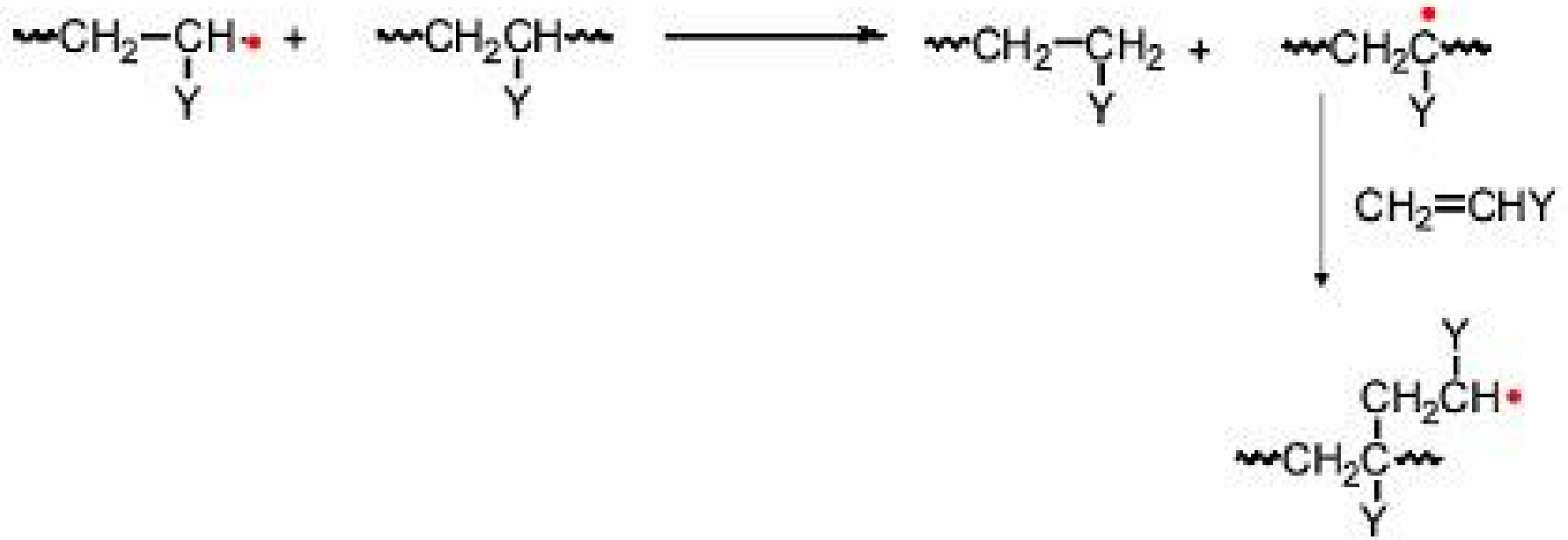
- Thường xảy ra trong quá trình trùng hợp
- Làm ngừng phản ứng phát triển mạch, nhưng không làm giảm trung tâm hoạt động
- Các loại phản ứng truyền mạch chính:
 - + Truyền mạch sang polymer
 - + Truyền mạch nội phân tử
 - + Truyền mạch sang monomer hoặc chất khơi mào
 - + Truyền mạch sang dung môi
- Làm giảm trọng lượng phân tử của polymer
- Xác suất của phản ứng truyền mạch tăng khi tăng nhiệt độ và có mặt oxy (nên tiến hành trong môi trường khí trơ N_2 , CO_2)

- **Chain transfer reactions**

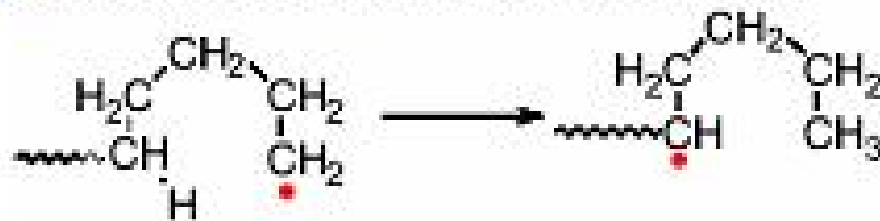
Transfer of reactivity from the growing polymer chain to another species

1) C.T. to Polymer

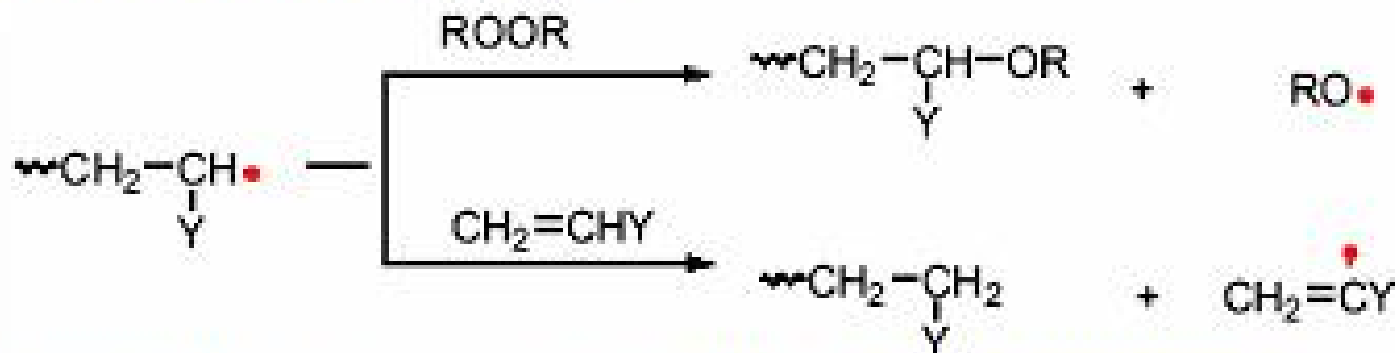
Chain-end radical abstract a H atom from a chain
 ⇒ **Chain branching**



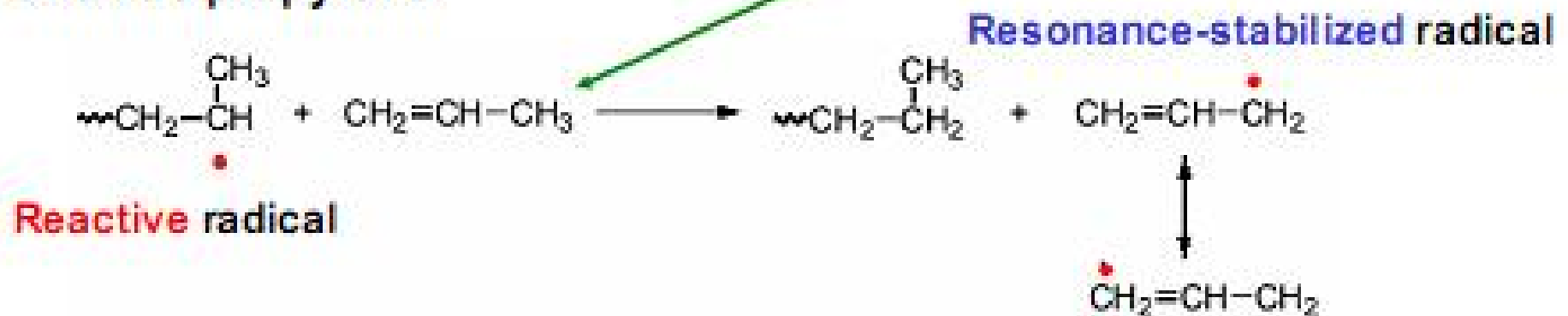
2) **Backbiting** : intramolecular chain transfer



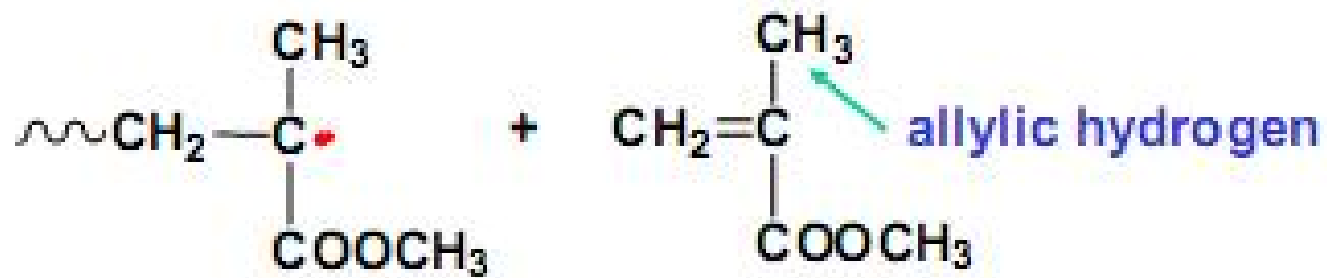
3) C.T. to **Initiator** or **Monomer**



Important with monomers containing **allylic hydrogen**, such as propylene

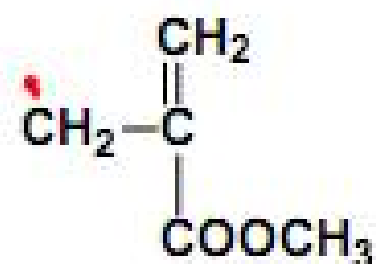
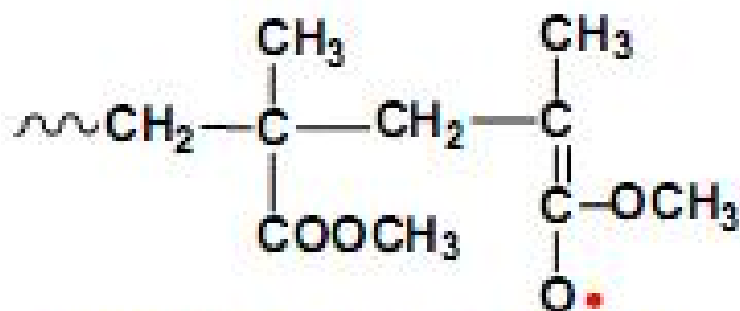
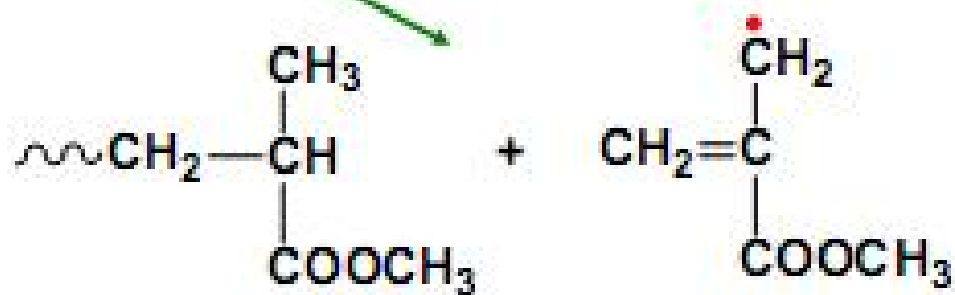
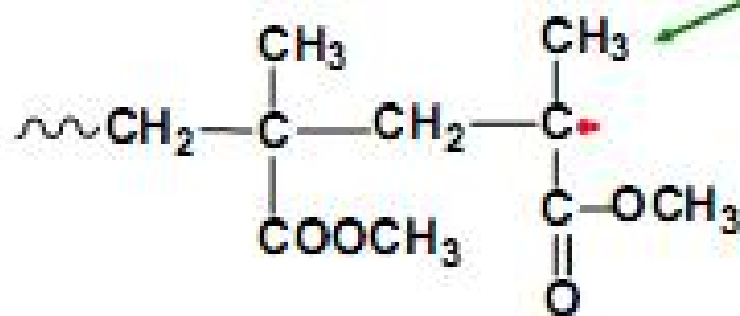


∴ **High-mol-wt polypropylene cannot be prepared** by free radical polymerization



Propagation

C.T. to monomer



Resonance-stabilized radical

Resonance-stabilized radical

4) C.T. to Solvent or Chain transfer agents

CCl_4

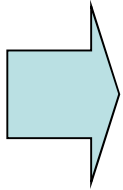


Thiol (RSH)



Phản ứng truyền mạch

* Phản ứng truyền mạch mong muốn hay không?



-Phân nhánh

-Thành phần hoá học không đồng nhất

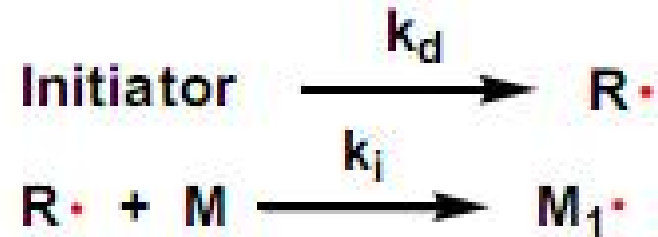
--Ngắt mạch sớm

Đặc điểm:

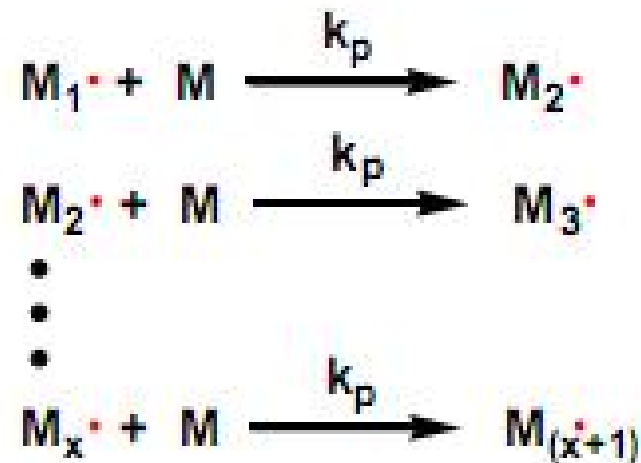
- Phản ứng trùng hợp là phản ứng cộng
- Độ chức (độ không no) của hỗn hợp phản ứng ↓
- Số phân tử chung trong hệ ↓
- Các phân tử polymer được hình thành rất sớm với vận tốc lớn (phản ứng chuỗi), ngay khi độ chuyển hóa còn thấp
- Hỗn hợp sản phẩm thường chứa cả polymer và monome
- Không có sản phẩm phụ và sản phẩm trung gian không bền

Kinetics of Polymerization

Initiation



Propagation



Termination



Coupling



Disproportionation

Động học của phản ứng trùng hợp gốc

a. Các quy ước để đơn giản hoá

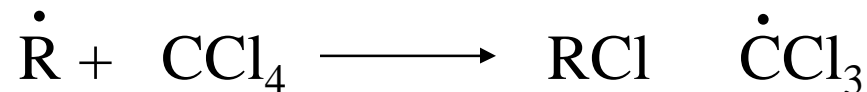
-Trạng thái “dừng”: nồng độ gốc tự do không thay đổi theo thời gian:

$$\frac{d[M\dot{M}]}{dt} = 0$$

-Khả năng phản ứng của các gốc tự do không phụ thuộc vào KLPT

-Monome chỉ tiêu hao trong quá trình phát triển mạch

-Nếu truyền mạch không làm thay đổi hoạt tính của gốc



Kinetics of Polymerization

Initiation rate (R_i)

$$R_i = \frac{d[M\bullet]}{dt} = 2fk_d[I]$$

where

$$\left\{ \begin{array}{l} [M\bullet] = \text{total conc of chain radical} \\ [I] = \text{molar conc of initiator} \\ f = \text{initiator efficiency} = 0.3 \sim 0.8 \end{array} \right.$$

Typical Free Radical Kinetic Values

E_{ad}	20–40 kcal/mol
E_{ai}	5–7 kcal/mol
E_{ap}	4–10 kcal/mol
$E_{at} \approx$	0–6 kcal/mol

Termination rate (R_t)

$$R_t = -\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2k_t[M\bullet]^2$$

Steady-state assumption

$$R_i = R_t$$

$$2fk_d[I] = 2k_t[M\bullet]^2 \quad [M\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

Propagation rate (R_p)

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M\bullet][M] = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

$$R_p \propto \sqrt{[I]}, [M]$$

Trong thực tế số mũ có thể khác:

Tổng quát:

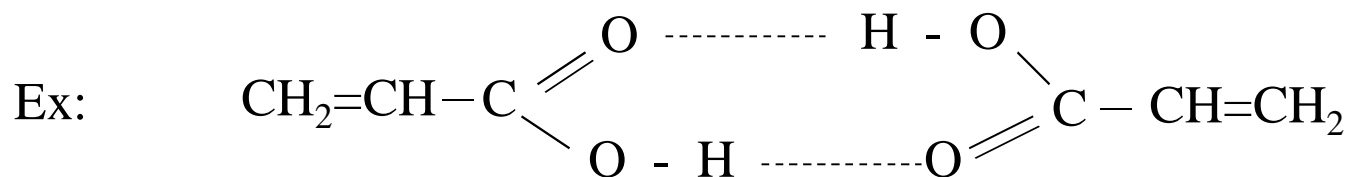


+ $m > 1$ (thường 1,5-2) do:

-Hiện tượng solvat hoá

-Tăng, độ nhớt tăng

-Một số liên kết vật lý bền vững tồn tại



• Xác định m, n

+ Tiến hành các thí nghiệm:

+ Giữ $[I]=\text{const}$

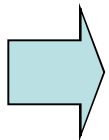
+ Xác định:

$[M_1] \xrightarrow{\text{Sau 60 s}} v_1 \text{ (mol/l.s)}$

$[M_2] \longrightarrow v_2$

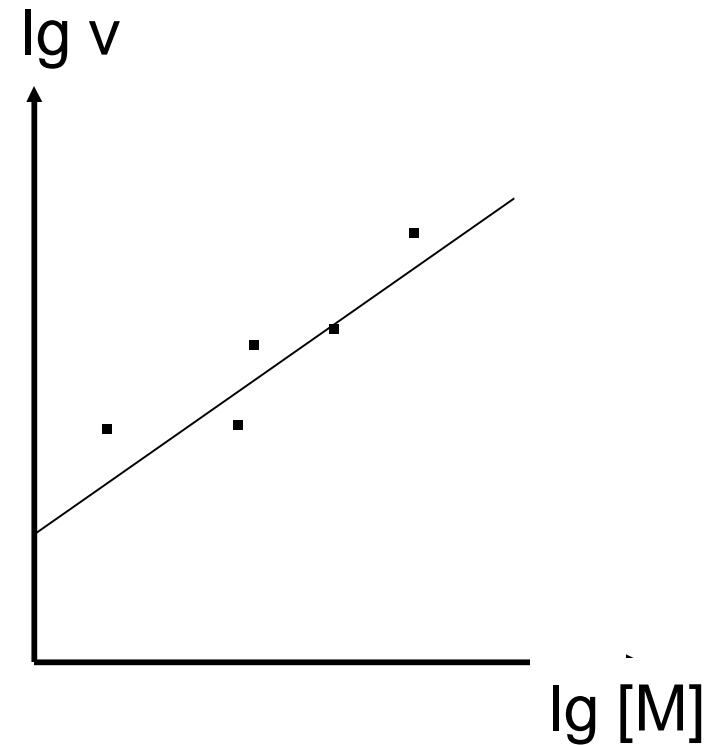
$[M_3] \longrightarrow v_3$

$$v = K [M]^m [I]^n$$



$$\lg v = \lg A + m \lg M$$

*Xác định tương tự đối với n



- **Gel effect**, Trommsdorff effect, Norris-Smith effect

Occurs in **bulk** or **concentrated solution** polymerizations

$\eta \uparrow \Rightarrow$ Chain mobility $\downarrow \Rightarrow R_i \downarrow \Rightarrow [M\cdot] \uparrow \Rightarrow$

$R_p \uparrow \Rightarrow$ Release of more heat $\Rightarrow R_i \uparrow \Rightarrow R_p \uparrow$

Autoacceleration \Rightarrow Explosion

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trùng hợp gốc

a. Nhiệt độ:

• Khi nhiệt độ $\uparrow \rightarrow$ vận tốc phản ứng trùng hợp (v) \uparrow

b. Nồng độ chất khơi mào

Nồng độ chất khơi mào [I] \uparrow : - Vận tốc phản ứng v \uparrow - Khối lượng phân tử polymer \downarrow

c. Nồng độ monome

Nồng độ monomer [M] \uparrow :

- Vận tốc phản ứng v \uparrow

- Khối lượng phân tử polymer \uparrow

d. Áp suất

* ở áp suất thấp và trung bình thì không ảnh hưởng đến tiến trình phản ứng

* ở áp suất cao (vài ngàn at), khi áp suất \uparrow :

- Vận tốc phản ứng v \uparrow

- Khối lượng phân tử polymer \uparrow

e. Tạp chất và oxy

- Sự ảnh hưởng của tạp chất và oxy không khí phụ thuộc bản chất monomer
- Oxy \Rightarrow làm tăng hoặc giảm tốc độ phản ứng
- Ảnh hưởng đến cấu tạo mạch polymer
- Tạp chất thường có mặt trong monomer, dung môi,...

Các kỹ thuật trùng hợp (Polymerization Techniques)

-Gồm những công đoạn sau:

- Nạp nguyên liệu và các hoá chất cần thiết
- Gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng
- Tiến hành tổng hợp
- Loại bỏ các monome chưa phản ứng
- Làm nguội sản phẩm
- Xuất liệu

-Quy trình tổng hợp có thể: liên tục, bán liên tục hay gián đoạn

-Liên tục và bán liên tục thuận lợi về mặt gia nhiệt.

- Thời gian lưu ảnh hưởng đến các tính chất sản phẩm

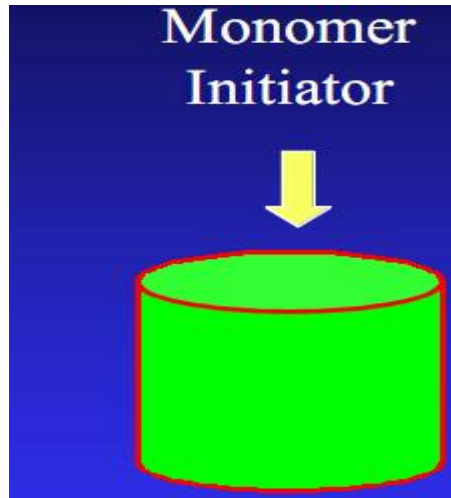
Polymerization Techniques

- Bulk (Khối)
- Solution (Dung dịch)
- Emulsion (Nhũ Tương)
- Suspension (huyền phù)

a. Trùng hợp khối

*Hỗn hợp phản ứng gồm:

- Monomer
- Chất khởi đầu (nếu có)



*Quá trình phản ứng thường:

- Gia nhiệt
- Khuấy trộn

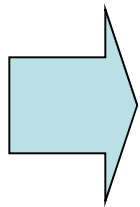
*Ưu điểm:

- Phương pháp đơn giản
- Vận tốc phản ứng cao, độ chuyển hóa cao
- Polymer có độ tinh khiết cao
- Có thể trùng hợp ngay trong khuôn mẫu, tạo sản phẩm có hình thù phức tạp.
- Phổ biến với: Styrene, MMA, Etylene...

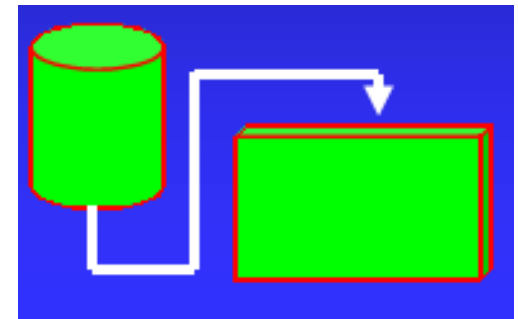
Trùng hợp khối

*Nhược điểm:

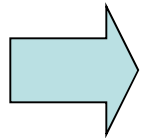
- Độ chuyển hóa tăng \Rightarrow độ nhớt tăng \Rightarrow khó thoát nhiệt \Rightarrow bị nhiệt cục bộ \Rightarrow độ đa phân tán lớn



- Nên tiến hành tổng hợp trong thiết bị nhỏ
- Không chế quá trình phản ứng với tốc độ bé
- Dừng ở độ chuyển hóa thấp \Rightarrow thu hồi và tuần hoàn monomer



- Sản phẩm dạng khối \longrightarrow lấy sản phẩm và gia công khó khăn



Trùng hợp trong khuôn mẫu: Sản xuất thủy tinh hữu cơ (Kính xe hơi),

b. Trùng hợp trong dung dịch

*Hỗn hợp phản ứng gồm:

- Monomer
- Chất khởi đầu (nếu có)
- Dung môi



*Quá trình phản ứng thường:

- Gia nhiệt
- Khuấy trộn

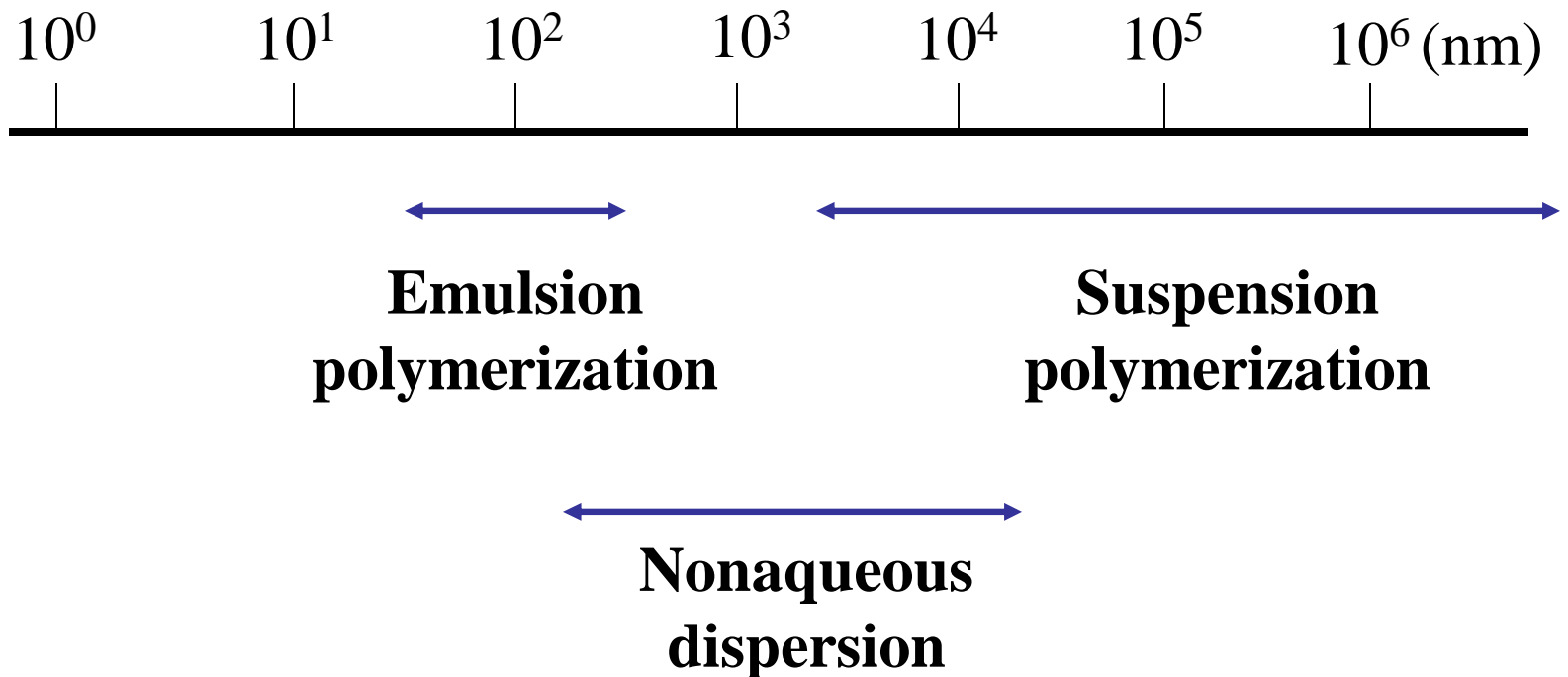
***Ưu điểm:**

- Không có hiện tượng nhiệt cục bộ
- Phản ứng xảy ra êm dịu hơn

***Nhược điểm:**

- KLPT ↓
- Khó loại dung môi ⇒ phân hủy, ↓ tính chất
- Độc, góat thành cao (không kinh tế), dễ cháy

c. Trùng hợp nhũ tương (Dị thể)



Kích thước hạt tiêu biểu đạt được trong trùng hợp dị thể

Trùng hợp nhũ tương

***Thành phần:**

- **Nước**
- **Monomer**
- **Chất nhũ hoá**
- **Chất khởi đầu**
- **Chất điều chỉnh pH**
- **Chất điều hoà sức căng bề mặt (rượu đơn chức béo)**

Preparation of Poly(vinyl chloride)

Vinyl chloride	100 parts
Water	200 parts
Ammonium stearate (<i>surfactant</i>)	3 parts
Potassium persulfate (<i>initiator</i>)	0.5 parts

Preparation of Poly(vinyl chloride)

Vinyl chloride	100 parts
Water	200 parts
Ammonium stearate (<i>surfactant</i>)	3 parts
Potassium persulfate (<i>initiator</i>)	0.5 parts

Trùng hợp nhũ tương

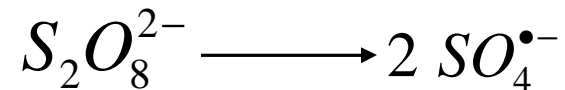
Chất khởi đầu

- Chất khởi đầu hoà tan trong nước

- Dùng phổ biến:

 - + Muối kali, natri, amoni persulfate

Tại pH > 6, t ~ 50°C, liên kết O-O bị phân ly tạo 2 gốc giống nhau

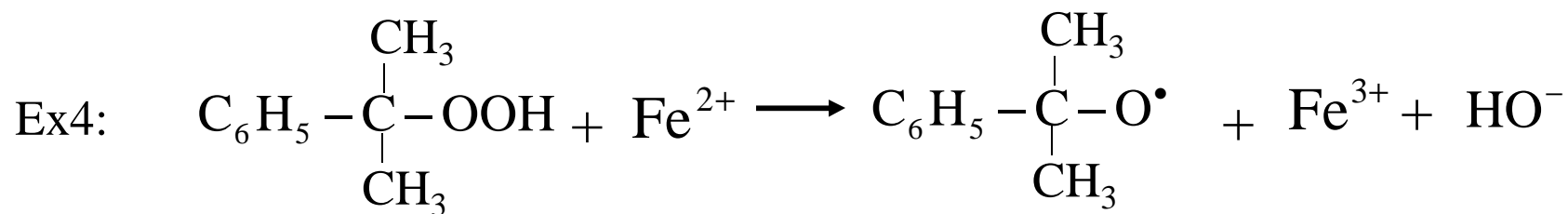
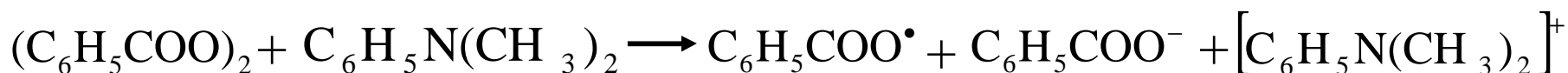
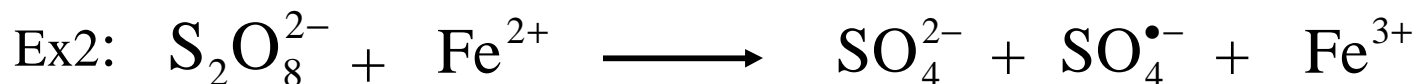
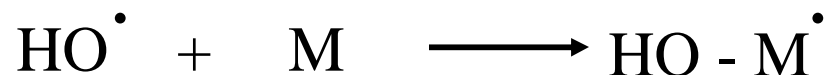


 - + Các hợp chất azo tan trong nước

VD: 2,2'-azo bis (2-amino propane) dihydrochloride

Trùng hợp nhũ tương

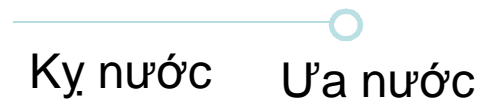
+Hệ oxy hoá khử với các peroxide



Trùng hợp nhũ tương

Chất hoạt động bề mặt

- Cấu tạo phân tử gồm 2 đầu:



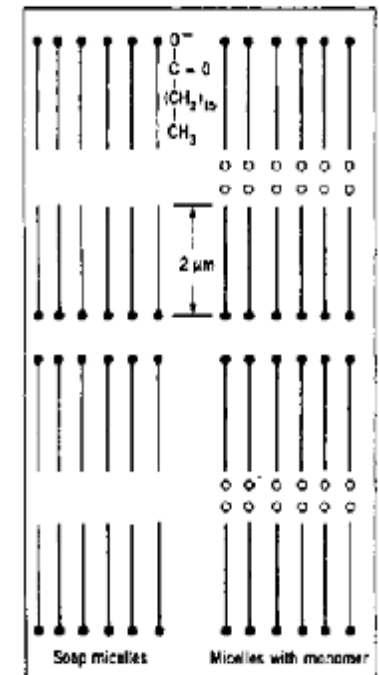
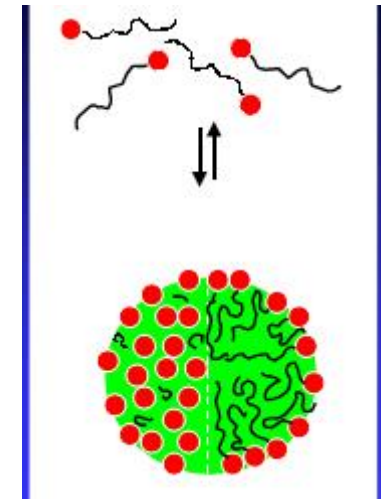
- Trên nồng độ mixen giới hạn (critical micelle concentration – CMC) \Rightarrow tồn tại cân bằng:

chất nhũ hóa tập hợp (dạng cầu, bản)

(50-150 phân tử, $d=20-100 \text{ \AA}$)

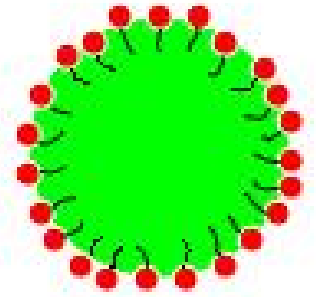
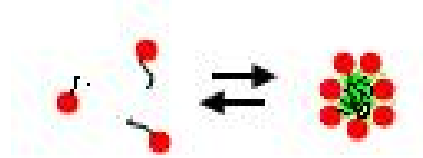
Vai trò:

- +Làm \downarrow sức căng bề mặt giữa hai pha nước-monomer
- +Tạo nên các mixen dạng phẳng (tấm) hay dạng cầu
- +Ổn định các giọt monomer
- +Ổn định các hạt polymer phát triển tạo sản phẩm ổn định



Trùng hợp nhũ tương

Monomer

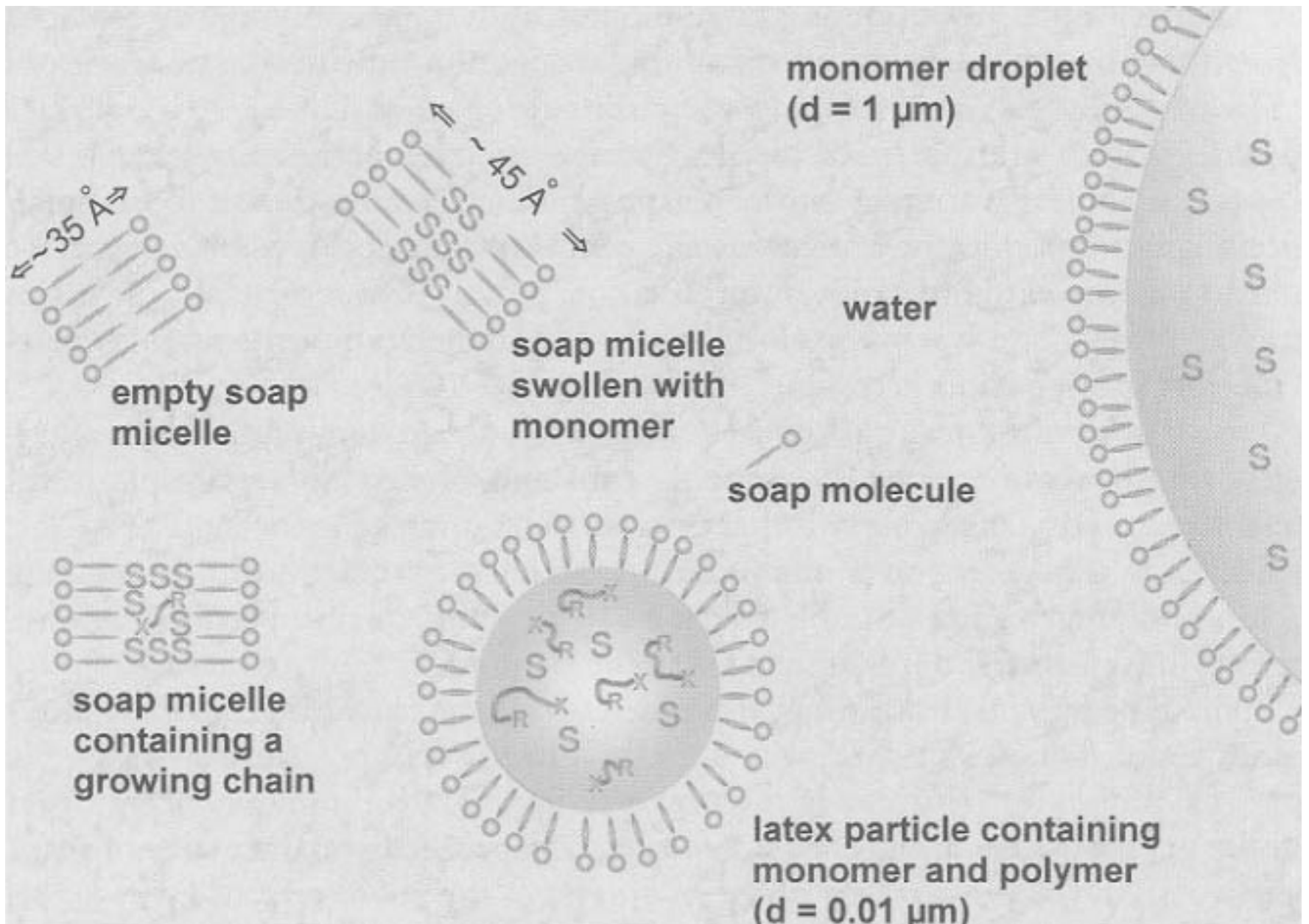


- Có độ hoà tan tối thiểu
- Phần lớn hơn đi vào tâm micelle \bar{P} tăng kích thước micelle
- Phần lớn nhất phân tán dạng giọt ổn định nhờ chất nhũ hóa,
 $d > 10000\text{Å}$

Trùng hợp nhũ tương

Trùng hợp nhũ tương trải qua 3 giai đoạn:

- +Giai đoạn I: Các hạt polymer bắt đầu được hình thành
- +Giai đoạn II: sự lớn dần của các hạt polymer với sự cung cấp đều đặn monomer
- +Giai đoạn III: sự cung cấp monomer dừng, do vậy tốc độ giảm dần



Trùng hợp nhũ tương

+Giai đoạn I: Hình thành các hạt polymer

- Gốc tự do được hình thành trong pha nước
- Các gốc tự do khuếch tán vào vào bề mặt mixen (tỉ lệ diện tích/thể tích cao), khơi mào phản ứng trong mixen
- Kích thước các micelle tăng nhanh (nhưng vẫn <kích thước giọt) khi TH xảy ra tạo các hạt latex chứa polymer và monomer
- Monomer trong micelle tham gia phản ứng được bổ sung bằng monomer khuếch tán từ các giọt
- Chất nhũ hóa từ pha nước được hấp phụ lên bề mặt các hạt latex càng nhiều để ổn định các hạt đang phát triển
- Khi nồng độ chất nhũ hóa giảm xuống bé hơn CMC \Rightarrow không xuất hiện thêm những hạt latex mới (ở độ chuyển hóa 10-20%)

Trùng hợp nhũ tương

+Giai đoạn II: sự lớn dần của các hạt polymer

- Quá trình phát triển mạch polymer tiếp tục xảy ra
- Số hạt latex ko đổi
- Các giọt vẫn cung cấp đều đặn các monomer cho micelle \Rightarrow tốc độ phản ứng ko đổi
- Trùng hợp tiếp tục xảy ra chủ yếu trong những hạt polymer trương trong monomer
- Khi các giọt biến mất dần (độ chuyển hóa 60-80%)

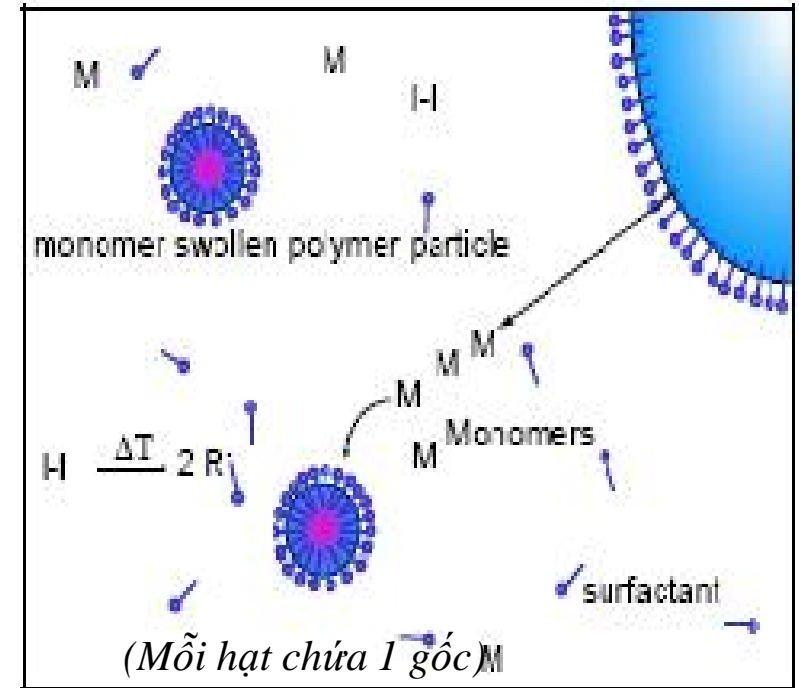


Figure 3: Stage II of the emulsion polymerisation process.

Trùng hợp nhũ tương

+Giai đoạn III: ngừng cung cấp monomer \Rightarrow kết thúc pứ

- Các giọt biến mất hoàn toàn
- Toàn bộ monomer nằm trong micelle
- Tốc độ trùng hợp giảm dần (nồng độ monomer trong mixen \downarrow)
- Các hạt latex polymer có kích thước lớn hơn micelle ban đầu nhưng nhỏ hơn giọt

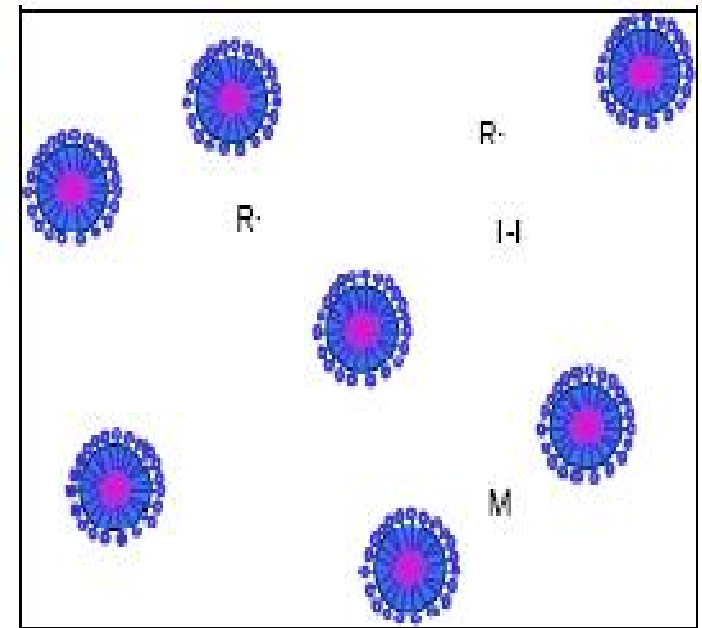


Figure 4: Stage III of the emulsion polymerisation process.


§ Các hạt latex tích điện giống nhau nên đẩy nhau khó keo tụ \Rightarrow dùng chất điện ly mạnh

§ (muối kim loại kiềm, acid mạnh để phá latex và thu polymer)

Trùng hợp nhũ tương

**Ưu:*

• Sản phẩm cuối cùng là latex polymer với nồng độ cao (70-80%) → Latex tổng hợp có thể đem đi sử dụng ngay (sơn, mực in,...), hoặc tách polymer (tổng hợp PVC, PS,...)

• Phản ứng xảy ra ở độ nhớt thấp  +Thoát nhiệt phản ứng dễ dàng hơn,
+Tạo polymer có KLPT cao hơn (*ngắt mạch ít xra*)
+Độ chuyển hoá monomer cao trong khoảng thời gian ngắn

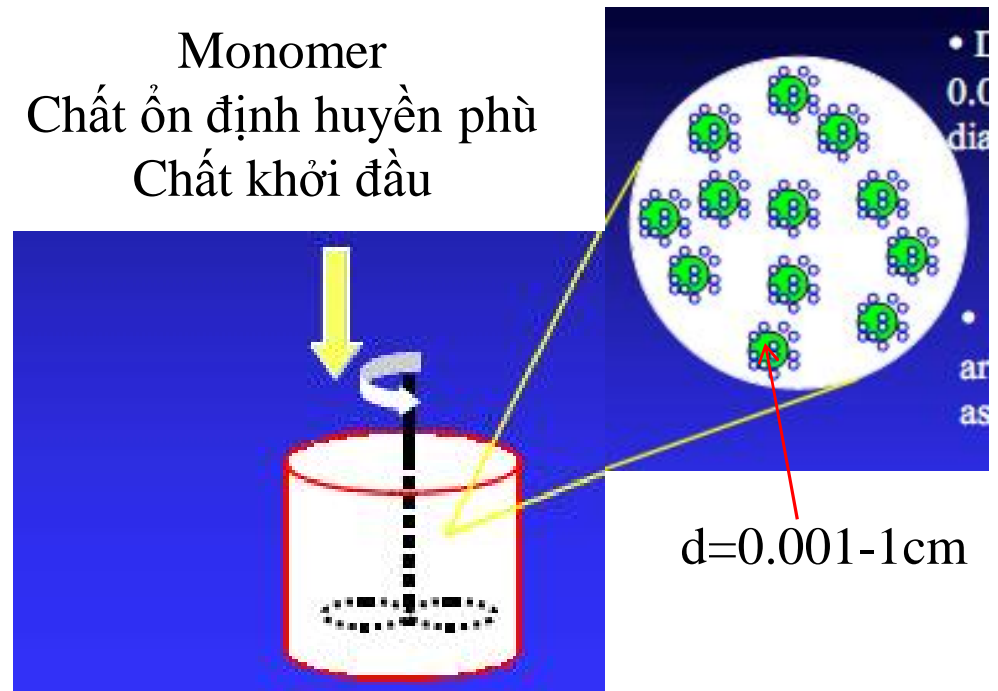
• Hiệu quả kinh tế cao

**Nhược:*

• Tạp chất nhiều (*do keo tụ P ảnh tchất điện*)

• Kích thước hạt bé (<TH-S) ⇒ tổn thất khi sấy, ly tâm

d. Trùng hợp huyền phù



Thành phần:

- Monomer: styrene, methyl methacrylate, vinyl chloride, vinyl acetate
- Chất ổn định huyền phù:
 - + polymer ưa nước: polyvinyl alcol, polyvinyl pyrrolidone, tinh bột,...
 - + Các muối vô cơ: bột talc
- Chất khởi đầu: tan trong monomer (azo, diazo, peroxide,...)

Preparation of Poly(vinyl chloride)

Vinyl chloride	100 parts
Water	180 parts
Poly(vinyl alcohol) (<i>suspending agent</i>)	0.04 parts
Trichloroethylene (<i>transfer agent</i>)	0.2 parts
Lauroyl peroxide (<i>initiator</i>)	0.2 parts

***Cơ chế:**

- Giống trùng hợp khối, mỗi giọt xem như là một bình phản ứng huyền phù trong nước \Rightarrow trùng hợp khối trong giọt
- Chất ổn định được hấp phụ trên bề mặt monomer
- Chất khởi đầu tan trong monomer khơi mào cho phản ứng trùng hợp xảy ra trong các giọt monomer tạo nên các tiểu phân hay các hạt hình cầu (polymer)
- Các tiểu phân hay các hạt hình cầu này dễ tách ra khi ngừng khuấy và không cần dùng chất đông tụ đặc biệt

***Ưu:**

- Pha nước \Rightarrow Độ nhớt thấp, thoát nhiệt dễ
- Khối lượng phân tử cao
- Độ đa phân tán nhỏ
- Có thể dùng trực tiếp để làm sơn, keo

***Nhược:**

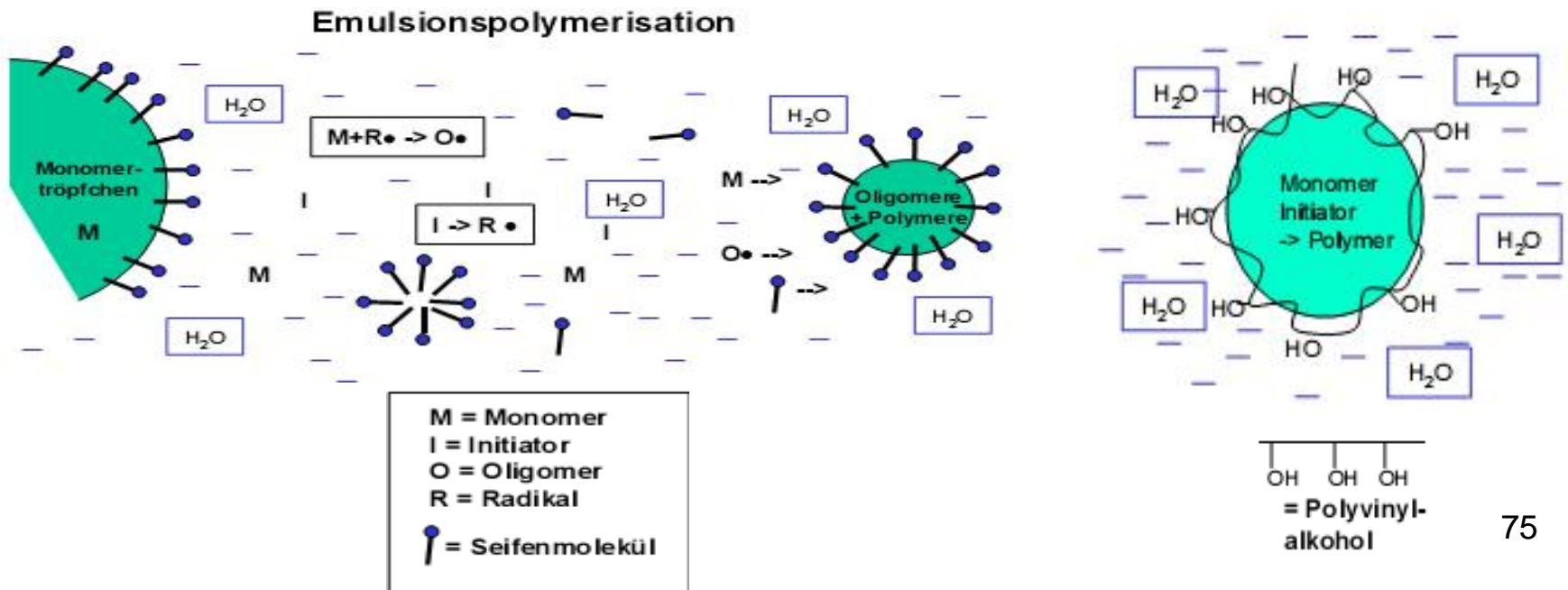
- Không thể trùng hợp các polymer có $T_g < \text{nhiệt độ trùng hợp} \Rightarrow$ xảy ra kết tủa
- Tách và làm sạch polymer, hoặc chấp nhận lượng tạp chất nhất định

***Kích thước hạt (10-1000nm) phụ thuộc:**

- Tốc độ khuấy trộn
- Nồng độ và loại chất ổn định

So sánh giữa TH nhũ tương và TH huyền phù

TH nhũ tương	TH huyền phù
<ul style="list-style-type: none"> • Chất khởi đầu tan trong nước • Kích thước hạt polymer bé hơn • TH xảy ra trong các mixen • Sản phẩm chứa nhiều tạp chất hơn 	<ul style="list-style-type: none"> • Chất khởi đầu tan trong monomer • Kích thước hạt polymer lớn hơn • TH xảy ra trong giọt • Sản phẩm tinh khiết hơn



Techniques of Free Radical Polymerization Techniques

Method	Advantages	Disadvantages
Bulk	Simple No contaminants added	Rxn exotherm difficult to control High viscosity
Suspension	Heat readily dispersed Low viscosity Obtained in granular form	Washing and drying required Agglomeration may occur Contamination by stabilizer
Solution	Heat readily dispersed Low viscosity Used directly as solution	Added cost of solvent Solvent difficult to remove Possible chain transfer with solvent Possible environmental pollution
Emulsion	Heat readily dispersed Low viscosity High MW obtainable Used directly as emulsion.	Contamination by emulsifier Chain transfer agents often needed Washing and drying necessary