

BÀI GIẢNG MÔN KỸ THUẬT SẢN XUẤT CHẤT DẸO
GV SOẠN: PHAN THẾ ANH

PHẦN 1

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT MỘT SỐ POLYMER TRÙNG HỢP

CHƯƠNG I: SẢN XUẤT POLYETYLEN (PE)

I. Nguyên liệu

Nguyên liệu để sản xuất PE là etylen (C_2H_4), chủ yếu thu được từ việc cracking dầu mỏ.

Tính chất của C_2H_4 :

$$+ t^{\circ}nc = -169^{\circ}C$$

$$+ t^{\circ}s = -103,8^{\circ}C$$

$$+ \text{Khối lượng riêng ở } t^{\circ}\text{sôi: } d_{(ts)} = 0,57 \text{ g/cm}^3$$

Etylen không phân cực ($\mu_o=0$) nên khó trùng hợp. Lượng nhiệt toả ra khi trùng hợp cao.

Monome	Lượng nhiệt toả ra (cal/g)
C_2H_4 (khí)	800
Styren (lỏng)	164
MMA (nhũ tương)	129

Etylen dùng để sản xuất yêu cầu :

$$C_2H_4 \geq 98\%$$

$$C_2H_6 \leq 1 \div 2\%$$

$$N_2 \leq 0,5 \div 1\%$$

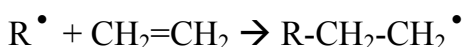
$$C_2H_2 \leq 0,1 \div 0,3\%$$

II. Lý thuyết trùng hợp

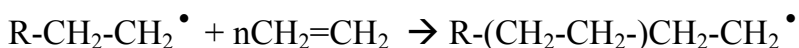
Phản ứng trùng hợp etylen thành PE có thể thực hiện theo cơ chế gốc hoặc ion.

1. Trùng hợp gốc

Peroxit, persulfat, hợp chất azo và các dẫn xuất alkyl của các kim loại khi đun nóng tạo ra gốc tự do. Các gốc tự do mới này dễ dàng phản ứng với etylen:

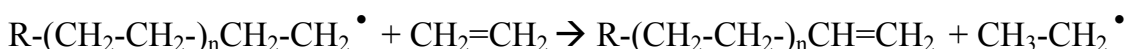


Gốc này tiếp tục phát triển :

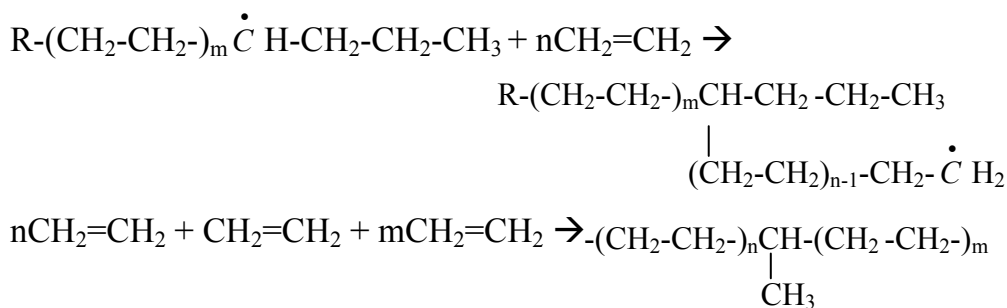


Giai đoạn này nhiệt phản ứng toả ra rất lớn do đó cần phải lấy nhiệt ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Nếu không do sự tăng cao nhiệt độ etylen không phản ứng bị phân huỷ và thường kèm theo tiếng nổ.

Phản ứng phát triển mạch ngưng là do kết quả khử hoạt tính gốc polymer

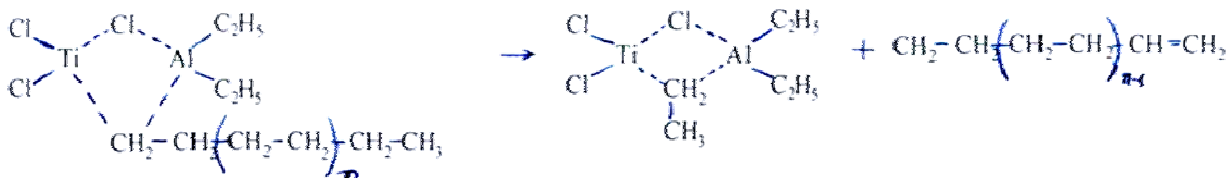
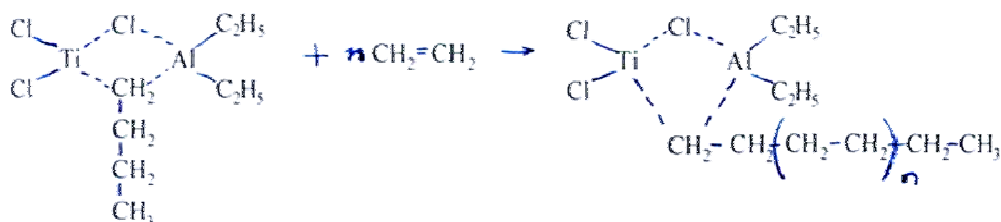
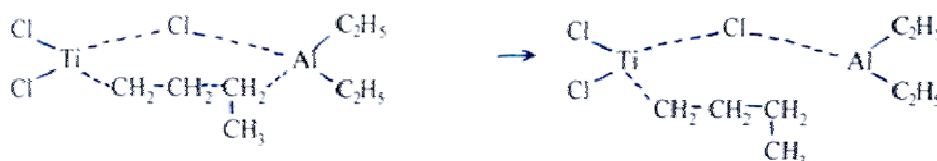
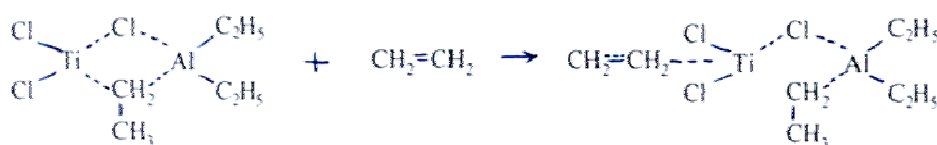
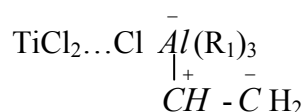
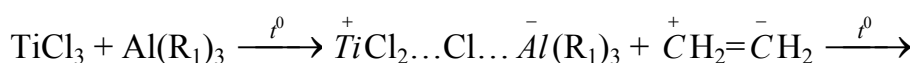
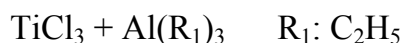


Trong quá trình phản ứng, do sự kết hợp của các phân tử etylen hoặc giữa monome với đại phân tử polymer tạo ra nhánh.



2. Trùng hợp ion

Đáng chú ý là trùng hợp etylen theo cơ chế trùng hợp ion có xúc tác Xigle-Naptha,



+Ưu điểm:

Trùng hợp etylen có xúc tác Xigle-Naptha có nhiều ưu điểm như polymer ít nhánh, tính cơ lý cao.

+Nhược điểm:

Xúc tác đất, dễ cháy nổ

Sau khi kết thúc quá trình phải tách xúc tác ra khỏi polymer → phức tạp.

III. Các phương pháp sản xuất PE

Nhựa Polyetylen có nhiều loại: HDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE, nhưng trong thị trường phổ biến là 2 loại HDPE và LDPE.

HDPE là PE có khối lượng riêng lớn. Có thể sản xuất theo 2 phương pháp:

+Áp suất trung bình (30 ÷ 40 atm)

+Áp suất thấp (3 ÷ 4 atm)

LDPE là PE có khối lượng riêng bé. Sản xuất theo phương pháp áp suất cao (1500 ÷ 2500 atm).

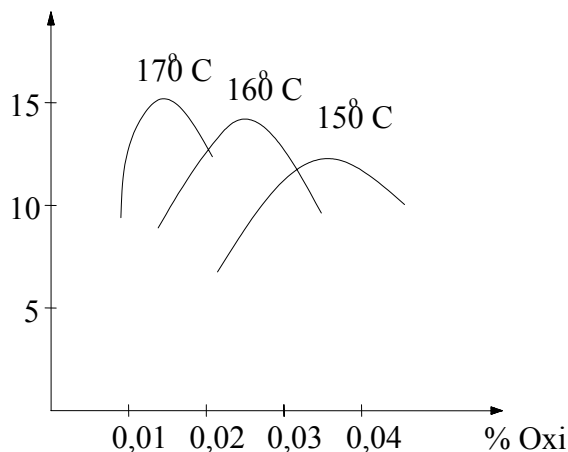
1. Phương pháp áp suất cao (P=1500 ÷ 2500 atm)

Phương pháp trùng hợp etylen trong pha khí ở áp suất cao và nhiệt độ cao (180 ÷ 200°C) có chất khởi đầu là O₂ là phương pháp cơ bản để sản xuất PE có tỷ trọng thấp, trọng lượng phân tử 10.000 ÷ 45.000.

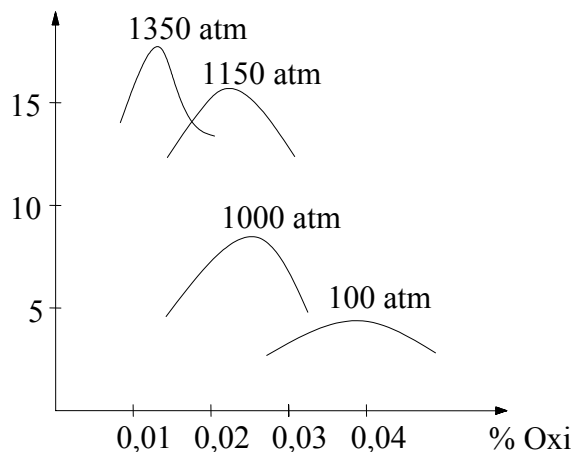
-Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trùng hợp:

+Hàm lượng O₂ trong khí

Hiệu suất (%)



Hiệu suất (%)



Oxi là chất khởi đầu trùng hợp, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào lượng O₂ trong khí, nhưng vì nhiệt độ và áp suất cũng ảnh hưởng nhiều đến nó nên sự phụ thuộc này rất phức tạp.

Nếu nồng độ O₂ quá cao, etylen sẽ bị phân huỷ thành C, H và CH₄.

VD: ở 2000 at và 165°C phân huỷ xảy ra ngay ở 0,075% O₂ so với lượng monome.

Trong 2 đồ thị trên ta thấy ở tất cả các nhiệt độ và áp suất đều có hiệu suất cực đại và hướng về phía O₂ ít.

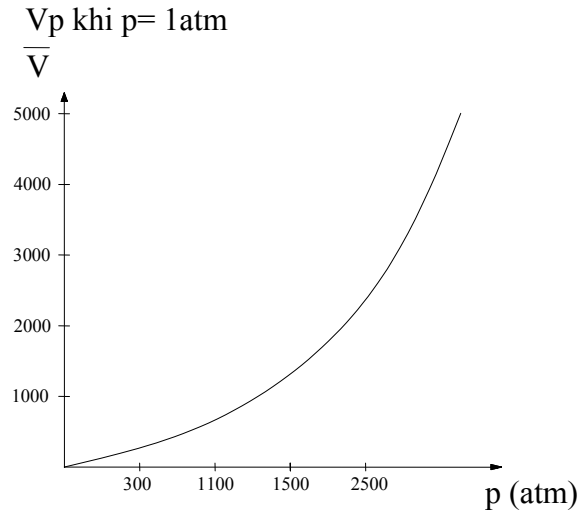
+Nhiệt độ:

Tăng nhiệt độ phản ứng đến giá trị nhất định sẽ làm tăng nhanh quá trình trùng hợp và tăng hiệu suất polymer, trọng lượng phân tử giảm.

Tăng nhiệt độ → phản ứng phụ cũng tăng theo.

+Áp suất:

Áp suất tăng thì vận tốc phản ứng và hiệu suất tạo thành polymer lớn.



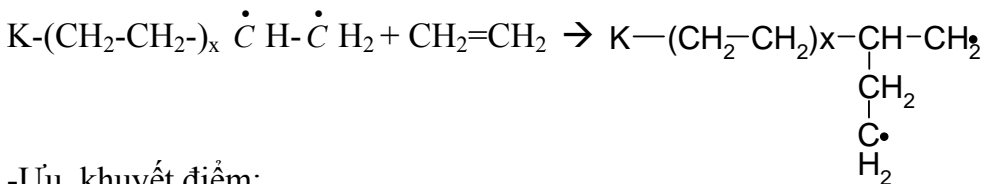
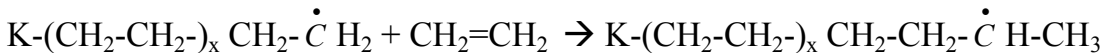
Ảnh hưởng áp suất đến vận tốc trùng hợp

-Thiết bị phản ứng loại ống có dạng $d_{\text{ống}}=10 \div 30\text{mm}$

-Đặc điểm của loại trùng hợp cao áp:

+Có liên kết đôi ở cuối mạch nhiều (do chuyển mạch, đứt mạch)

+Có nhánh $-\text{CH}_3$, $(-\text{C}_2\text{H}_5)$ lớn hơn các phương pháp khác → hàm lượng tinh thể không cao.



-Ưu, khuyết điểm:

+Ưu điểm:

Sản phẩm sạch (vì không dùng chất khởi đầu hữu cơ), tính cách điện cao.

+Khuyết điểm:

Vì áp suất cao: kích thước thiết bị bé nên năng suất bé.

Năng lượng tiêu hao nhiều do quá trình nén khí.

Thiết bị đắt, làm từ thép đặc biệt, vấn đề làm kín thiết bị, vận chuyển etylen ở áp suất cao có nhiều khó khăn.

→ phương pháp cao áp ít sản xuất.

2.Phương pháp sản xuất trung bình (30 ÷ 40 atm)

Trùng hợp etylen trên xúc tác oxit crom có thể tiến hành theo phương pháp gián đoạn và liên tục trong dung môi hoặc trong pha khí → trùng hợp cation.

-Các giai đoạn chính của quá trình:

+Chuẩn bị xúc tác: Trộn CrO_3 với chất mang alumino silicat. Yêu cầu của xúc tác là phải có thể tích tự do và bề mặt của mao quản phải lớn

$$V_{td} = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$$

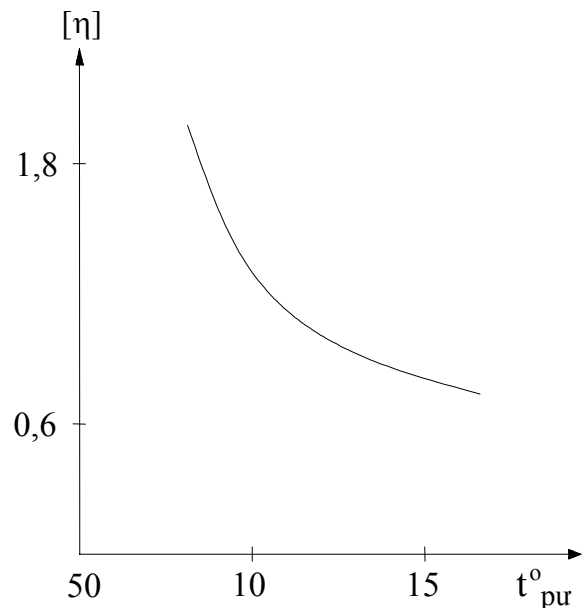
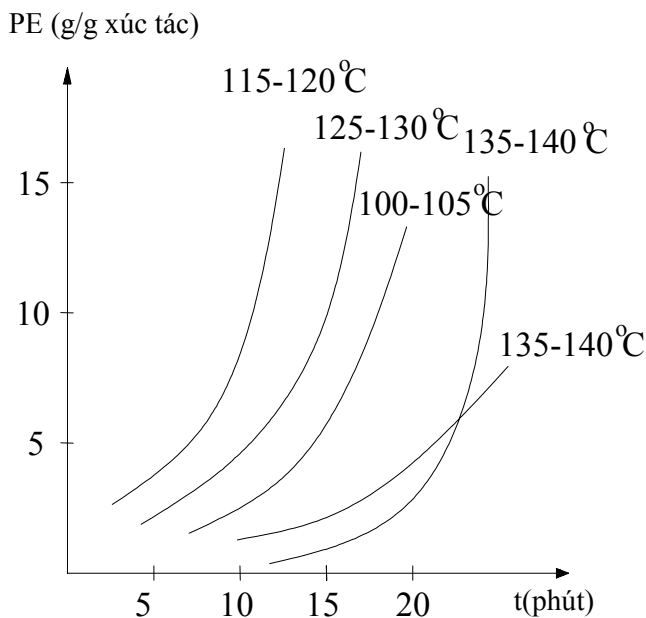
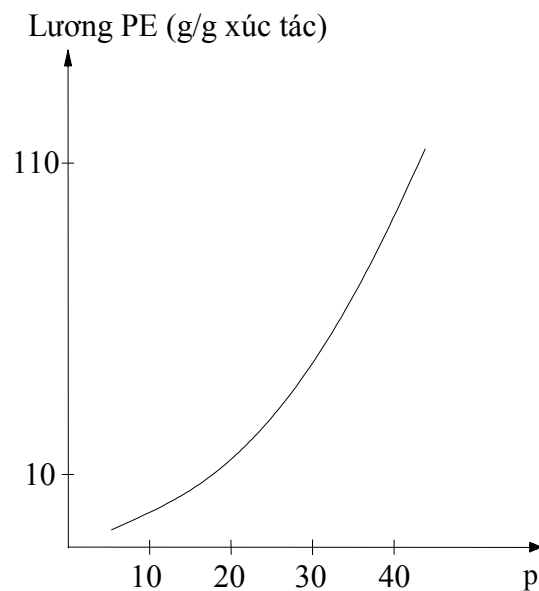
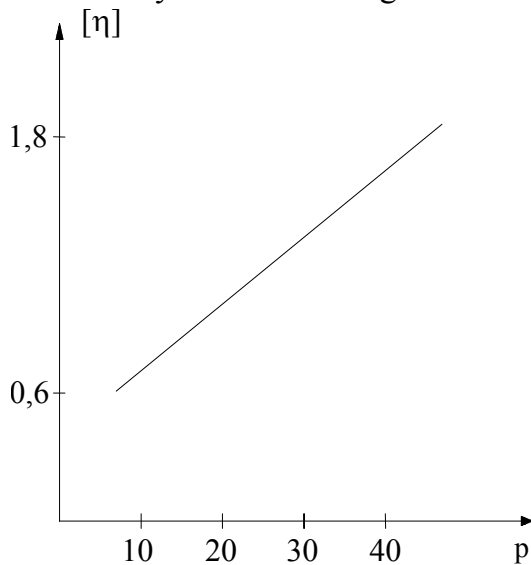
$$F = 400 \div 500 \text{ m}^2/\text{g}$$

Xúc tác sử dụng ở dạng huyền phù là 0,2-0,6%.

+Chọn dung môi: Dung môi chỉ hoà tan C_2H_4 và không hoà tan polymer, rượu metylic, xiclohexan, xăng tinh khiết... CH_3OH là dung môi tốt ở nhiệt độ nào cũng không hoà tan polymer nhưng hoà tan monome.

+Tách xúc tác ra khỏi hỗn hợp sản phẩm: Muốn tách xúc tác thì phải hoà tan PE trong dung môi thích hợp rồi tách xúc tác bằng máy li tâm. Sau đó sấy tách dung môi ta được PE đem đi tạo hạt.

-Các yếu tố ảnh hưởng :



Áp suất càng lớn thì $[\eta]$ càng lớn $\rightarrow \bar{M}_p$ càng cao

Nhiệt độ phản ứng càng lớn $[\eta]$ càng giảm $\rightarrow \bar{M}_p$ càng giảm.

Áp suất càng tăng, hiệu suất tạo PE càng lớn.

Nhiệt độ thấp thì hiệu suất phản ứng thấp, nhiệt độ cao thì hiệu suất cao nhưng khi tăng nhiệt độ lên nữa ($125 \div 130^\circ\text{C}$) thì hiệu suất giảm và khi nhiệt độ ($135 \div 140^\circ\text{C}$) thì hiệu suất rất thấp.

Khi nhiệt độ càng cao thì xảy ra nhiều phản ứng phụ như: ngắt mạch, oxi hoá,.. nên hiệu suất giảm.

-Ưu, nhược điểm:

So với phương pháp áp suất cao:

+Ưu điểm:

-Không dùng các thiết bị đắt tiền

-Thể tích thiết bị lớn \rightarrow năng suất cao \rightarrow giá thành hạ.

-% tinh thể lớn ($>85\%$) do ít phân nhánh

-Khối lượng riêng d lớn hơn PEHD

So với phương pháp áp suất thấp:

+Ưu điểm:

-Xúc tác rẻ, an toàn khi sử dụng (ít độc, không gây cháy nổ)

-Dễ tái sinh dung môi.

+Nhược điểm:

-Vì xúc tác là chất rắn (CrO_3) nên tách xúc tác khó khăn, muốn tách phải hoà tan PE rồi lọc, sau đó sấy tách dung môi \rightarrow phức tạp.

3. Phương pháp áp suất thấp (3-4 atm)

Trùng hợp etylen trong dung môi có thể thực hiện được với các loại xúc tác và các chất khởi đầu khác nhau, phụ thuộc vào hệ thống khởi đầu mà các điều kiện trùng hợp và tính chất của polymer thu được sẽ thay đổi.

Dung môi sử dụng có thể hoà tan hoặc không hoà tan polymer, thường dùng: rượu metylic, xiclohexan, n-hectan, n-heptan, benzen,.. trong đó rượu metylic là dung môi tốt để trùng hợp etylen vì nó hoà tan etylen mà không hoà tan PE.

Xúc tác được sử dụng rộng rãi để trùng hợp etylen là Xigle-Naptha ($\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)

Quá trình tiến hành:

Cho dung môi benzin + xúc tác tạo thành hỗn hợp huyền phù, cho monome etylen ở áp suất 3-4atm vào thiết bị phản ứng. Nâng nhiệt từ từ lên $75-80^\circ\text{C}$, giữ ở $t^\circ=80^\circ\text{C}$ đến khi kết thúc phản ứng, hiệu suất $\geq 92 \div 95\%$. Ở nhiệt độ này PE không hoà tan trong benzin, khi đạt hiệu suất người ta tách PE ra khỏi huyền phù bằng li tâm. Sau đó rửa sạch bằng

CH₃OH (để tách các xúc tác còn lẫn lại) rồi rửa lại bằng nước. Sau đó PE được sấy khô với hàm ẩm W=0,25 ÷ 0,5%, được tạo hạt, đóng bao.

Benzin có chứa polyetylen tỷ trọng thấp và hỗn hợp benzin, rược được đem đi chưng tách, làm sạch, sử dụng lại.

Ưu, nhược điểm:

+*Ưu điểm:*

-Tiến hành ở áp suất thấp nên năng lượng tiêu hao bé nhất → năng xuất sản xuất lớn → giá thành thấp.

-Trọng lượng phân tử của PE lớn nên độ bền cơ học, bền nhiệt cao hơn phương pháp áp suất cao.

+*Nhược điểm:*

-Phải hoàn nguyên dung môi nên dây chuyền sản xuất phức tạp → tốn kém.

-Phải tách hết xúc tác ra khỏi PE → rửa

-Xúc tác dễ cháy nổ khi tiếp xúc với không khí

IV. Cấu tạo, tính chất và ứng dụng của PE

1. Cấu tạo

Phân tử polyetylen có cấu tạo mạch thẳng dài gồm những nhóm etylen, ngoài ra còn có những mạch nhánh. PE là polymer không phân cực, monome lưỡng cực $\mu_0 \approx 0$.

Nếu mạch nhánh càng nhiều và càng dài thì độ kết tinh càng kém. PE có độ kết tinh tương đối cao và khác nhau đối với mỗi loại. Trong PE phân tinh thể làm cho mạch cứng nên bền nhiệt độ, bền với tác dụng cơ học, còn phần vô định hình làm cho mạch mềm.

Cấu tạo của PE phụ thuộc vào phương pháp sản xuất.



Số lượng nhóm -CH₃ (nhánh) trong 1000 nguyên tử C

Loại	Tổng lượng nhánh	Ở cuối mạch	Nhánh CH ₃	Nhánh C ₂ H ₅
PE cao áp	21,5	4,6	2,5	14,4
PE áp suất thấp	3,0	2,0	-	1
PE áp suất trung bình	2,5	1,5	-	1

Ta thấy hai phương pháp sau nhánh ít do có sự điều chỉnh bởi xúc tác.

Lượng nhóm không no tính trên 1000 nguyên tử C;

Loại PE	Tổng lượng nội đôi	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{H} \end{array}$
PE áp suất trung bình	1,1 ÷ 1,3	87%	7%	6%
PE áp suất thấp	0,4 ÷ 0,5	52%	31%	17%
PE áp suất cao	0,3 ÷ 0,4	17%	71%	12%

2. Tính chất của PE

Để đơn giản ở đây ta nêu ra một số tính chất quan trọng của 2 loại PE thông dụng là HDPE và LDPE.

HDPE

- +Tỷ trọng $d=0,95 \div 0,96$
- +Không hút ẩm, mức hấp thụ nước trong 24h < 0,01%
- +Độ kết tinh 85 ÷ 95%
- Sản phẩm đục mờ
- +Độ hoá mềm thấp (120°C), dễ gia công
- +Chịu hoá chất tốt
- +Cách điện tốt
- +Lực kéo đứt 220 ÷ 300 kg/cm², có loại tốt cường độ kéo đứt đạt 600kg/cm²
- +Độ dẫn dài 200 ÷ 400%
- +Nhiệt độ giòn, gãy: -80°C

LDPE

- + $d=0,92 \div 0,93$ (g/cm³)
- +Không hút ẩm
- Mức hấp thụ nước < 0,02%
- +Độ kết tinh 60 ÷ 70%
- Sản phẩm trong hơn PEHD. Ở 110°C LDPE hoàn toàn ở trạng thái vô định hình trong suốt.
- +Điểm hoá mềm thấp (90°C), rất dễ gia công.
- +Chịu hoá chất tốt
- +Cách điện tốt
- +Lực kéo đứt 114 ÷ 150kg/cm²
- +Độ giãn dài 400 ÷ 600%
- +Nhiệt độ giòn, gãy: -80°C

* HDPE

- +Lực uốn 170kg/cm²
- +Độ cứng shore (theo phương pháp thử ASTM-D2240): 60 ÷ 65
- +Độ cứng Brinel: 4 ÷ 5kg/cm²
- +Chỉ số chảy MI: 0,1 ÷ 20gr/10 phút
- +Tính bám dính kém, dễ cháy, không mùi, không vị, không độc

* LDPE

- +Lực uốn 60kg/cm²
- +Độ cứng shore (theo pp thử ASTM-D2240): 30 ÷ 35
- +Độ cứng Brinel 1,8 ÷ 2,5 kg/cm²
- +Chỉ số chảy MI: 0,1 ÷ 60gr/10 phút

+Tính bám dính kém, dễ cháy, không mùi, không vị, không độc

* Ứng dụng của PE:

Ta chỉ quan tâm đến 2 loại nhựa PE thông là HDPE và LDPE

HDPE

+Sản xuất loại màng (túi xếp, túi đựng hoá chất, thực phẩm,..)

Để sản xuất màng, chỉ số chảy (MI) $<0,05 \div 0,35$ gr/10 phút

+Sản xuất sợi dệt, sợi đơn (Yarn và monofilament) làm bao dệt, bao che phủ (0,8 ÷ 1,0)

+Sản phẩm thổi các loại (thùng chứa, chai, lọ,..) (0,05 ÷ 0,3)

+Sản xuất các loại ống dẫn nước, hoá chất.

LDPE

+Sản xuất các loại màng trong, màng che phủ, màng co, màng che nhà vườn,..

Để sản xuất màng, chỉ số chảy 0,3 ÷ 6gr/10 phút.

+Sản phẩm thổi các loại như chai, lọ, màng co (0,8 ÷ 1)

+Sản xuất các loại ống

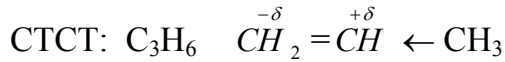
CHƯƠNG II:

SẢN XUẤT POLYPROPYLEN (PP)

I. Nguyên liệu

Nguyên liệu để sản xuất PP là propylen, được tách từ khí cracking dầu mỏ hoặc từ sản phẩm dầu mỏ. Không chế điều kiện cracking (t° , p , t , chất xúc tác,...) ta có thể thu được propylen và etylen. Dùng phương pháp làm lạnh để tách và làm sạch propylen.

Tính chất của propylen:



Propylen là chất khí có $t_s = -47,7^{\circ}\text{C}$ và $t_{nc} = -185,2^{\circ}\text{C}$. Ở nhiệt độ sôi, tỷ trọng của nó $0,610\text{g/cm}^3$

Do ảnh hưởng của nhóm $-\text{CH}_3$ nên phân tử Propylen có sự phân cực, momen lưỡng cực $0,35$ debai.

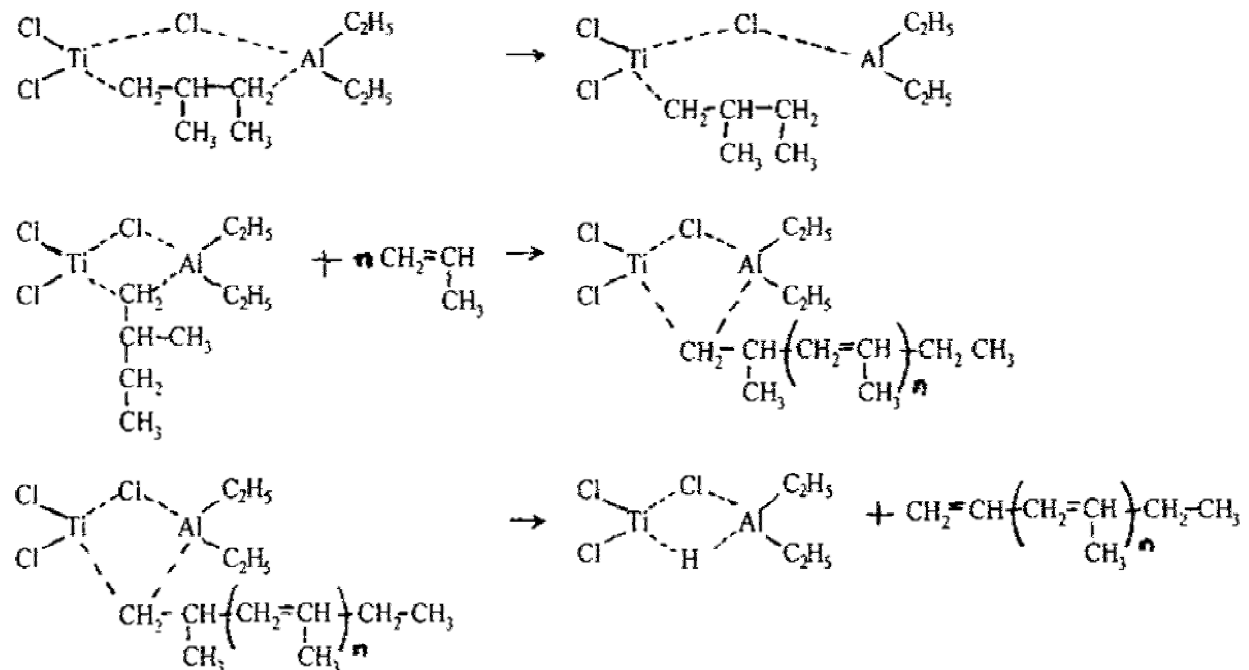
II. Lý thuyết trùng hợp propylen

Điều chế PP trọng lượng phân tử cao tiến hành trong điều kiện có xúc tác dị thể. Cấu tạo bề mặt kết tinh của chất xúc tác có vai trò quan trọng trong việc điều chế phân tử polymer có cấu trúc không gian đều đặn.

Người ta cho rằng, trước hết các phân tử monome bị hấp thụ lên bề mặt chất xúc tác và định hướng, sau đó dính với mạch của polymer nhờ mở nối đôi. Kết quả thu được polymer kết tinh có cấu tạo thẳng, đều đặn.

Bằng cách thay đổi hệ thống xúc tác, có thể loại trừ tác dụng không gian của chất xúc tác và thu được polymer vô định hình, có thể thay đổi tỷ lệ giữa polymer có cấu trúc đều đặn. Xúc tác ở dạng huyền phù cho polymer có cấu trúc không đều đặn.

Cơ chế:



Tùy thuộc vào điều kiện trùng hợp, loại xúc tác khác nhau mà ta thu được polymer có cấu trúc khác nhau điều hoà hay không điều hoà.

Ví dụ: + PP có cấu tạo không gian không cao có thể thực hiện trong hệ xúc tác: dung dịch $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ở nhiệt độ $35 - 80^\circ\text{C}$, $p = 3 - 5\text{atm}$.

+ PP có cấu tạo không gian cao thì dùng hệ xúc tác: TiCl_4 nghiền mịn + dung dịch diethylalumin clorit ở nhiệt độ $70 - 80^\circ\text{C}$, $p = 5\text{atm}$.

+ Hoặc dùng dung môi n-heptan, các cacbua hydro khác có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của polymer kết tinh đến $50 - 80^\circ\text{C}$ để tách PP có độ kết tinh cao ra khỏi PP vô định hình và PP có độ kết tinh thấp.

Nhiệt độ thấp vận tốc phản ứng giảm, thời gian phản ứng tăng, hiệu suất giảm, hàm lượng izotactic và trọng lượng phân tử trung bình tăng.

Nhiệt độ cao thì ngược lại và hầu hết tạo ra atactic.

3. Các phương pháp sản xuất PP.

3.1. Phương pháp cũ

Áp suất làm việc của thiết bị phản ứng là $4 - 6\text{atm}$ và ở nhiệt độ $50 - 55^\circ\text{C}$.

Cho dung môi (benzin) và lượng xúc tác cần thiết ($\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) vào thiết bị phản ứng. Sau đó cho propylen đã lọc sạch O_2 vào, duy trì ở nhiệt độ $50 - 55^\circ\text{C}$ cho đến khi hiệu suất đạt $\geq 95\%$, đem làm lạnh đến 10°C tách PP ở dạng huyền phù bằng phương pháp ly tâm rồi đem xử lý xúc tác bằng CH_3OH trong dung dịch HCl . Rửa PP bằng nước và sấy trong điều kiện chân không ở nhiệt độ $60 - 70^\circ\text{C}$ đến độ ẩm $0,25 - 0,5\%$ rồi đem đi tạo hạt.

3.2. Phương pháp mới (do Naphta đề ra)

Dùng hỗn hợp propan (C_3H_8) – propylen (C_3H_6) với tỷ lệ theo khối lượng $30/70$. Hệ xúc tác là $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ áp suất phản ứng $6 - 8\text{atm}$ và nhiệt độ phản ứng $50 - 55^\circ\text{C}$.

Đầu tiên C_3H_8 hoà tan C_3H_6 đóng vai trò như là dung môi của phản ứng. Khi trùng hợp xong đưa về áp suất thường hoặc thấp, C_3H_8 không hoà tan được PP được hoá hơi để thu hồi. Một ít C_3H_8 hấp thụ vào PP ta dùng hơi nước quá nhiệt để kéo ra. Sau đó rửa tách xúc tác bằng CH_3OH trong dung dịch HCl , rửa lại bằng nước, sấy chân không và tạo hạt.

3.3. Trong công nghiệp

Cho propylen vào trùng hợp trong nồi phản ứng ở áp suất đến 100atm và khuấy đều. Chất xúc tác phân tán trong cacbua hydro lỏng. Duy trì nhiệt độ phản ứng thấp hơn nhiều so với nhiệt độ chảy mềm của polymer. Sau khi được 40% hỗn hợp phản ứng chuyển thành polymer thì chuyển dung dịch huyền phù chứa: dung môi, polymer và chất xúc tác vào thiết bị bốc hơi để tách (ở áp suất thấp) propylen không phản ứng và hoàn nguyên nó về sản xuất. Sau đó nhờ máy ly tâm hoặc máy lọc tách polymer dạng bột và dung môi ra. Rửa polymer bằng CH_3OH trong dung dịch HCl loãng. Giai đoạn này phức tạp đòi hỏi

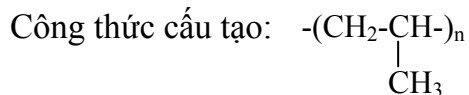
thời gian khuấy trộn nhiều, sau mỗi lần rửa phải dùng máy lọc ly tâm, dùng nhiều rượu và tiêu hao nhiều dung môi.

IV. Cấu tạo, tính chất và ứng dụng của PP

1. Cấu tạo

Phần lớn là isotactic, một phần nhỏ là syndiotactic và atactic. Khi nhiệt độ phản ứng $t=50^{\circ}\text{C}$ và dùng xúc tác $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ thì hàm lượng isotactic: $85 \div 95\%$ hàm lượng kết tinh lớn.

Vì mỗi mắt xích có một nhóm $-\text{CH}_3$ nên mạch cứng hơn PE vì thế độ bền cơ, bền nhiệt độ lớn hơn PE.

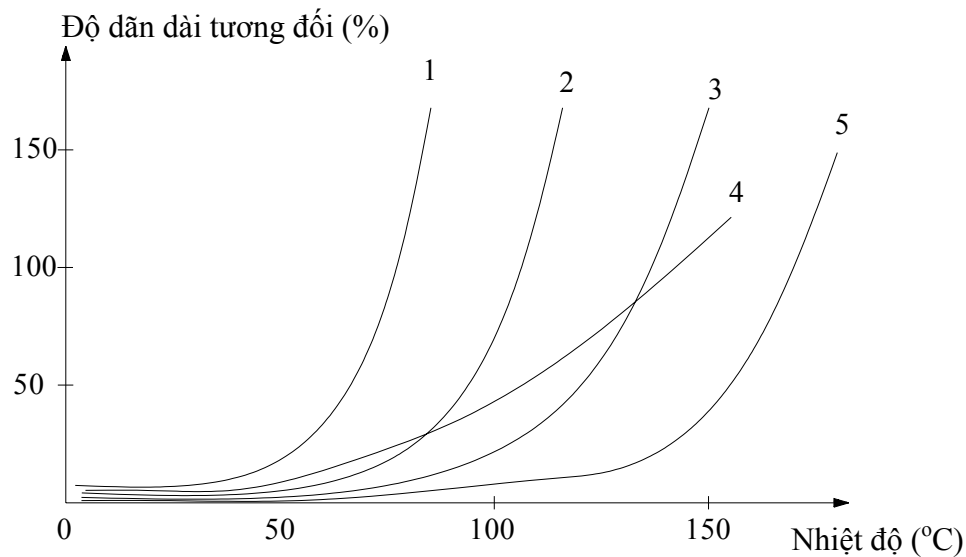


Ta thấy công thức của PP có nguyên tử H ở C bậc 3 rất linh động do đó PP dễ bị oxy hóa, lão hóa.

2. Tính chất

Tính chất lý nhiệt (độ bền nhiệt)

- +Nhiệt độ nóng chảy cao $t_{nc} = 160 \div 170^{\circ}\text{C}$
- +Ổn định ở 150°C khi không có ngoại lực
- +Chịu được nước sôi lâu, không bị biến dạng.
- +Ở 155°C , PP vẫn còn ở thể rắn, nhưng đến gần nhiệt độ nóng chảy PP chuyển sang trạng thái mềm cao (như cao su).
- +Khi giảm từ nhiệt độ nóng chảy đến 120°C , PP bắt đầu kết tinh \rightarrow nhiệt độ kết tinh cao



Độ giãn dài của các vật liệu khác nhau ở nhiệt độ cao

- 1 – PE tỷ trọng thấp
- 2 – Polymethylmetaacrylat
- 3 – PE tỉ trọng cao

4 – PVC

5 – PP

+Các tạp chất và khi tiếp xúc với các kim loại như: Cu, Mn hoặc các hợp kim chứa kim loại đó, có ảnh hưởng lớn đến tính chịu nhiệt của vật liệu. Do đó phải hết sức tránh.

Khả năng chịu ánh sáng mặt trời:

Do có nguyên tử H ở C bậc 3 linh động nên dễ bị oxi hoá, lão hoá.

+PP không có chất ổn định

-Dưới ánh sáng khuyết tán vẫn ổn định tính chất trong 2 năm.

-Có ánh sáng trực tiếp thì chỉ sau vài tháng sẽ bị giòn và phá huỷ ngay.

+PP có chất ổn định (hoặc dùng muội than 2%) dưới ánh sáng trực tiếp (tia cực tím) thì sau 2 năm tính chất không thay đổi, bền trong 20 năm.

Độ bền hoá học

+Ở nhiệt độ thường, PP không tan trong các dung môi hữu cơ, ngay cả khi tiếp xúc lâu, mà chỉ trương trong các cacbua hydro thơm và clo hoá. Nhưng ở nhiệt độ trên 80°C thì PP bắt đầu tan trong hai loại dung môi trên.

+Polymer có độ kết tinh lớn bền hoá chất hơn polymer có độ kết tinh bé.

+PP thực tế xem như không hút nước, mức hút ẩm <0,01%

Độ bền cơ học

+Trọng lượng phân tử nằm trong khoảng 80.000 ÷ 200.000

+Tỷ trọng thấp $d=0,9 \div 0,92$ ($\approx d_{\text{VLDPE}}=0,09 \div 0,91$)

+Độ bền kéo đứt : σ_k (KG/cm²) = 300 ÷ 350

$$\sigma_n$$
 (KG/cm²) = 600 ÷ 700

$$\sigma_u$$
 (KG/cm²) = 900 ÷ 1200 → cao hơn PE

+Độ giãn dài : ε % = 300-800% (cao hơn PE)

+Độ bền nhiệt (theo Vica) °C = 105 ÷ 110

+tg δ (10⁶hex, t^o=25°C) : 0,0002 ÷ 0,0003

+Nhiệt độ giòn gãy thấp hơn PE: (-5°C) ÷ (-15°C)

+Độ cứng Brinel: 6 ÷ 6,5 kg/cm²

+Tính bám dính kém

+Chỉ số chảy từ 2 ÷ 60 gr/10phút

3. Ứng dụng: Hoàn toàn giống PE

Loại thông thường để sản xuất các loại vật dụng thông thường. Loại trùng hợp khối: sản xuất các vật dụng chất lượng cao, chi tiết công nghiệp, các loại van, vỏ hộp acqui,...

Loại tính năng cơ lý cao: dùng sản xuất các vật dụng chất lượng cao.

Loại đặc biệt: chuyên dùng cho chi tiết sản phẩm công nghiệp, chi tiết nhựa trong xe máy, ô tô, điện tử, hộp thực phẩm, máy giặt,...

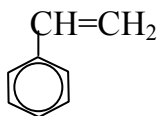
Loại trong: nhiều pha vô định hình dùng cho bao bì y tế, bao bì thực phẩm, xylanh tiêm, CD, VCD, sản phẩm loại đặc biệt trong cho thực phẩm, không mùi, có độ bóng bề mặt cao.

CHƯƠNG III:

SẢN XUẤT POLYSTYREN (PS)

I/ Nguyên liệu

-Nguyên liệu để sản xuất PS là Styren có công thức phân tử C_8H_8 và công thức cấu tạo



-Các tính chất vật lý của Styren: Styren là một chất lỏng trong suốt, không màu đến hơi vàng có mùi hắc, khúc xạ ánh sáng mạnh.

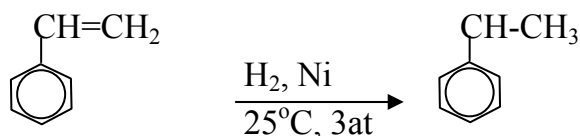
- Khối lượng riêng ở $25^\circ C$: $d = 0,9045 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
- Độ nhớt ($25^\circ C$) $\mu = 0,7 \text{ cp}$
- Nhiệt độ sôi: $t_s = 145,2^\circ C$
- Nhiệt độ nóng chảy: $t_{nc} = -30,63^\circ C$
- Nhiệt độ bùng cháy: $t_{bc} = 34^\circ C$
- Nhiệt hoá hơi: $86,9 \text{ (kcal/mol)}$
- Nhiệt trùng hợp: $16,5 \text{ (kcal/mol)}$
- Giới hạn cháy nổ trong không khí (%V): $1,1 \div 6,1$
- Độ co thể tích khi trùng hợp: 17%

Styren tan trong các dung môi không phân cực hay phân cực yếu: xêton, CS_2 , este, hydrocarbon mạch hở, vòng no hợp chất thơm và dẫn xuất halogel. Styren ít tan trong nước và trong các glycol khác.

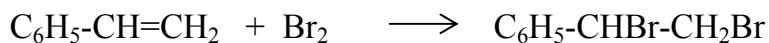
Styren độc, gây kích thích niêm mạc mắt, mũi, phổi, gây ngộ độc thần kinh. Với nồng độ $0,2 \text{ mg/lit}$ có thể làm hư da, niêm mạc mắt và cổ họng.

-Tính chất hoá học của Styren:

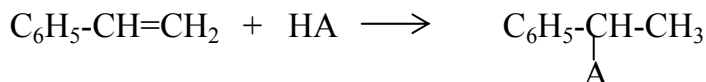
+ Cộng hydrô:



+ Cộng halogen:



+ Cộng HA (HOH, HX, H_2SO_4 ...)



+ Phản ứng oxy hoá:

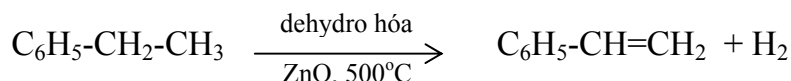
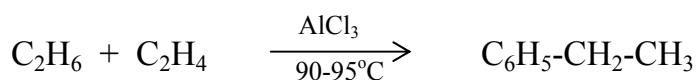


Styren rất dễ trùng hợp vì có nối đôi và vòng thơm, trong quá trình bảo quản nên hạn chế cho tiếp xúc với ánh sáng, oxy, nhiệt độ. Thông thường khi bảo quản ta cho $0,5 \div 1,5 \%$ khối lượng hydroquinon vào làm chất ức chế trùng hợp.

-Điều chế Styren: Styren có thể thu được từ hai nguồn:

+ Từ sản phẩm Cracking và chưng cất dầu mỏ, khí hoá than cốc.

+ Bằng con đường tổng hợp:



II/ Lý thuyết trùng hợp Styren

Trong sản xuất Styren chỉ trùng hợp theo cơ chế trùng hợp gốc và thu được polymer có cấu tạo chủ yếu là liên kết đầu - đuôi và ở dạng vô định hình. Trong nghiên cứu người ta có sử dụng trùng hợp ion tạo PS tinh thể hầu hết ở dạng izotactic, một phần ở dạng syndiotactic, rất ít ở dạng atactic.

Styren dễ trùng hợp khối, trùng hợp dung dịch, trùng hợp nhũ tương và trùng hợp huyền phù. Mỗi phương pháp đều có những ưu, nhược điểm của nó.

1/ Trùng hợp khối

Trùng hợp Styren thành khối có thể tiến hành khi đun nóng có chất khởi đầu hoặc không có chất khởi đầu.

Chất khởi đầu thường là các peroxit hữu cơ. Benzoyl peroxit là chất khởi đầu rất phổ biến nhưng không thích hợp khi trùng hợp styren vì nó làm vàng sản phẩm.

Tốc độ trùng hợp tăng theo nhiệt độ ở nhiệt độ dưới 50°C vận tốc trùng hợp rất chậm (có khi đến hàng năm), ở 150°C phản ứng kết thúc trong vài giờ. Nhưng khi chuyển hóa được khoảng 90% thì phản ứng chậm lại và khi được 98÷99% thì phản ứng hầu như không xảy ra nữa. Điều đó có nghĩa là polymer có trọng lượng phân tử cao không thu được với hiệu suất cao. Nếu còn lại nhiều monome thì nhiệt độ chảy mềm của PS sẽ giảm xuống, vật phẩm trở nên đục do monome chuyển lên bề mặt và bốc hơi từ từ đôi khi làm vàng sản phẩm.

Để thu được polymer có trọng lượng phân tử trung bình cao tương đối và chứa monome còn lại ít nhất ta dùng chế độ trùng hợp hai giai đoạn:

+ Giai đoạn đầu: tạo ra xirop (PS có trọng lượng phân tử thấp tan trong monome) với hiệu suất 30÷40%.

+ Giai đoạn hai: đổ vào khuôn (có thể tích nhỏ 5÷10 lít) sau đó trùng hợp tiếp tục cho đến khi kết thúc. Tháo sản phẩm ra khỏi khuôn đem đập, nghiền, sàng hay tạo hạt.

2/ Trùng hợp dung dịch

So với trùng hợp khối thì phản ứng trùng hợp trong dung dịch xảy ra với vận tốc bé (ở điều kiện không có chất khởi đầu) và polymer tạo ra có trọng lượng phân tử thấp hơn. Giá trị trọng lượng phân tử trung bình của PS phụ thuộc vào điều kiện trùng hợp và

loại dung môi. Qua thí nghiệm thấy benzen, xiclohexan, toluen trùng hợp tốt hơn các dung môi khác.

Điều chế polymer trong dung dịch thuận lợi để làm sơn, còn với mục đích khác thì thêm chất làm lắng để kết tủa polymer.

3. Trùng hợp nhũ tương

Nhũ tương gồm có: monome, nước, chất nhũ hóa, chất khởi đầu và chất điều chỉnh sức căng bề mặt.

Cơ chế trùng hợp nhũ tương: chất nhũ hóa khi tan trong nước tạo thành các Mixen hình cầu mà ở đó các đầu không ưa nước của phân tử nhũ hóa sẽ hướng vào trong và các đầu ưa nước hướng ra ngoài. Các phân tử chất khởi đầu tan trong nước tạo thành các gốc tự do nhờ phân ưa nước của chất nhũ hóa đi vào Mixen và tiếp xúc với các phân tử monome để xảy ra các phản ứng trùng hợp.

+ Nước là môi trường phân tán cũng là chất tải nhiệt để điều chỉnh nhiệt phản ứng tỏa ra.

+ Chất nhũ hóa: để giữ monome và polymer mãi ở trạng thái phân tán trong pha nước. Chất nhũ hóa thường dùng là các loại xà phòng như: ôlêat kali, natri, stêarat hay các sunfoaxit của rượu cao béo, xà phòng nhựa thông, nêkan...

Nếu giảm nồng độ chất nhũ hóa thì vận tốc phản ứng giảm, nhưng thời gian trùng hợp và trọng lượng phân tử trung bình polymer tăng. Vì vậy muốn điều chỉnh trọng lượng phân tử trung bình polymer trước hết nên thay đổi nồng độ chất khởi đầu chứ đừng thay đổi lượng chất nhũ hóa. Vì chất nhũ hóa chỉ thay đổi M của PS một ít nhưng lại tăng thời gian trùng hợp lên rất nhiều.

+ Chất kích động: là các peroxit và hydroperoxit tan trong nước (H_2O_2 , pesulfat amôn và kali...) với hàm lượng 0,1÷1% trọng lượng monome.

Khi thêm chất xúc tiến (các muối kim loại có tính axit: ion Ag^+) làm phân hủy chất kích động vào hỗn hợp phản ứng thì thời gian trùng hợp giảm.

Nếu dùng hệ thống oxi hóa-khử: chất oxy hóa (chất kích động) và chất khử (muối kim loại có hóa trị thay đổi) thì vận tốc của quá trình trùng hợp có thể tăng và giảm nhiệt độ phản ứng xuống.

+ Chất điều chỉnh: thường dùng rượu hay các chất làm giảm sức căng bề mặt của hệ thống tức là có khả năng làm tăng độ khuếch tán của nhũ tương.

4/ Trùng hợp huyền phù

Huyền phù gồm: monome, nước, chất kích động, chất ổn định và chất hoạt động bề mặt. Ở đây chất kích động peroxit hữu cơ không tan trong nước mà tan trong monome.

+ Nước dùng để tách monome ra thành từng hạt riêng đồng thời cũng là môi trường trao đổi nhiệt.

+ Chất ổn định là các polymer hữu cơ tan trong nước như rượu polyvinilic, methyl xenlulo... chúng phải hoàn toàn không tan trong monome. Vai trò của nó là làm tăng độ nhớt của nước và do đó ngăn cản các hạt polymer dính vào nhau.

III/ Sản xuất Polystyren (PS)

1/ Trùng hợp khối:

+ Phương pháp gián đoạn

Quá trình gồm hai giai đoạn

- Giai đoạn 1: trùng hợp sơ bộ Styren ở áp suất thường sau đó tạo chân không 200-270 mmHg và đun nóng. Khi hiệu suất phản ứng đạt khoảng 30-40% tiến hành làm lạnh đến 70-80°C và rót vào khuôn có dung tích từ 5-10 lít.

- Giai đoạn 2: trùng hợp xirốp trong khuôn nhỏ nhờ đun nóng. Sau đó tháo sản phẩm ra rồi đem đi đập, nghiền, sàng và đóng bao.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trùng hợp khối:

Nhiệt độ trùng hợp (°C)	Vận tốc ban đầu (% trong 1 giờ)	Độ nhớt (Cp) (d ² 10% trong Toluen)	\overline{M}_p
60	0,089	3.000	2.250.000
80	0,462	650	880.000
100	2,15	200	420.000
140	28,4	30	130.000
160	--	14	83.000

Ở 50°C phần trăm chuyển hoá rất bé, thời gian trùng hợp rất lâu.

Ở 150°C trùng hợp chỉ trong vài giờ, $\overline{M}_p = 100.000$.

+ Phương pháp liên tục

Hình vẽ (xem sách)

-Styren từ thùng lượng (1) tự chảy liên tục vào nồi phản ứng (3). Trên đường chảy có bố trí thiết bị lọc (2) để tách bỏ các tạp chất cơ học. Nhiệt độ phản ứng duy trì ở nồi (3) từ 75-80°C, vận tốc cánh khuấy khoảng 50-60 vòng/phút. Khi hiệu suất phản ứng đạt từ 18-20% ta cho xirốp chảy vào tháp trùng hợp có chiều cao 7.000 mm, đường kính 650 mm. Thiết bị (4) chia làm 4 khu vực, khu vực I chỉ có vỏ bọc ngoài để đun nóng, các khu vực khác có thêm ống xoắn ruột gà bên trong để đun nóng. Hơi bay ra khỏi thiết bị phản ứng (4) được ngưng tụ ở thiết bị làm lạnh (5). Sản phẩm PS nóng chảy từ khu vực VI đi vào phần hình nón của tháp có nhiệt độ 235°C sau đó nhờ trục vít đẩy liên tục ra thành băng hay thổi, rồi đem đi làm nguội và thực hiện quá trình đập, nghiền, sàng, đóng bao.

-Chế độ nhiệt trong tháp phản ứng (4):

STT	Nhiệt độ phản ứng (°C)
-----	------------------------

	Chế độ 1	Chế độ 2	Chế độ 3
I	100-110	100-110	100-110
II	100-110	120	145
III	150	145	165
IV	150	190	220
V	180	200	230
VI	180	215	235

2/ Trùng hợp dung dịch

- Phương pháp gián đoạn có 3 giai đoạn: trùng hợp trong nồi phản ứng, tách polymer khỏi dung dịch, đập nhỏ polymer.

- Phương pháp liên tục: cho Styren và dung môi từ thùng lượng theo tỉ lệ nhất định vào tháp trùng hợp (gồm nhiều tháp nối tiếp nhau). Dung dịch PS nhớt từ cuối tháp trùng hợp chuyển vào thiết bị đun nóng nhiệt độ làm việc khoảng 225°C để tách dung môi và một phần monome không phản ứng. Sau đó PS ở dạng nóng chảy cho qua máy đùn trục vít tạo dáng cho sản phẩm và làm nguội bằng nước.

3/ Trùng hợp nhũ tương

Nguyên liệu	I	II	III
Styren	100	100	100
H ₂ O	250	175	200
Xà phòng dầu thầu dầu (dầu ve)	3	0,4-1,2	-
K ₂ S ₂ O ₈	0,25	0,3	-
H ₂ O ₂ (d ² 30%/H ₂ O)	-	-	2,5

Đầu tiên cho nước và xà phòng dầu ve vào thiết bị phản ứng tiến hành khuấy trộn. Sau đó cho styren và chất khởi đầu vào, duy trì vận tốc cánh khuấy khoảng 120-160 vòng/phút. Đun nóng hỗn hợp lên 65-70°C lúc này chất khởi đầu bắt đầu phân ly và tạo ra các gốc tự do, phản ứng xảy ra theo cơ chế trùng hợp gốc, phản ứng toả nhiệt nên nhiệt độ của hỗn hợp tự tăng lên 85-90°C. Giữ ở nhiệt độ này cho đến khi hàm lượng monome dư trong hỗn hợp phản ứng nhỏ hơn hoặc bằng 1%. Không nên tăng nhiệt lên nữa vì khi đó các hạt PS vừa tạo ra sẽ chảy mềm và dính lại với nhau.

Sau đó tiến hành phá nhũ tương rồi đem đi lắng, lọc, ly tâm để tách polymer hạt bé và dung dịch chất nhũ hoá, chất khởi đầu còn dư... Monome tự do có thể được tách bằng cách sục hơi nước quá nhiệt vào hỗn hợp polystyren – nước thực hiện quá trình lôi cuốn hơi nước.

Việc phá nhũ tương có thể thực hiện bằng nhiều cách khác nhau chẳng hạn như:

- Dùng nhiệt để phá hệ nhũ tương
- Dùng cơ học: khuấy mạnh với vận tốc khuấy 3.000-6.000 vòng/phút.
- Dùng điện trường

- Dùng chất điện ly: muối ăn, NH_4Cl , ZnCl_2 , CH_3COOH ...

Sản phẩm tạo ra đem rửa nhiều lần bằng H_2O để làm sạch hết các chất nhũ hoá còn lại trên bề mặt cho đến khi trung tính. Cuối cùng đem đi sấy khô đến độ ẩm nhỏ hơn 0,5% và sàng phân loại, đóng bao.

4/ Trùng hợp huyền phù

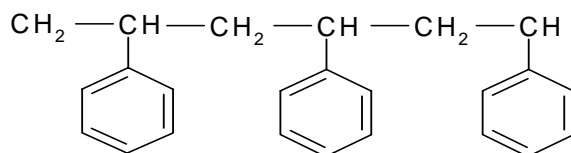
Cho nước, monome và chất khởi đầu từ từ vào thiết bị phản ứng đồng thời mở cánh khuấy chạy với vận tốc 80-120 vòng/phút. Cho tiếp dung dịch PVA vào. Ban đầu nâng nhiệt độ lên 75-80°C trong vòng 1,5h sau đó tăng nhiệt độ lên 88-90°C trong vòng 2h. Tổng thời gian phản ứng khoảng 4-5h, hiệu suất đạt 95-98%.

Hỗn hợp huyền phù gồm: hạt PS, môi trường đem ly tâm và rửa bằng nước ấm ở 45-50°C sau đó đem đi sấy khô ở nhiệt độ 65-75°C trong chân không đến độ ẩm nhỏ hơn 0,2-0,5%.

IV/ Cấu tạo, tính chất, ứng dụng của PS

1/ Cấu tạo

Qua nhiều phương pháp nghiên cứu khác nhau, đặc biệt là phương pháp nhiệt phân PS thì thấy rằng PS có cấu tạo đầu nối đuôi



PS ở nhiệt độ phản ứng không cao thì ít tạo nhánh và nhánh bé.

2/ Tính chất

PS là chất dẻo trong suốt, cứng chắc, không mùi, không vị, khi cháy có nhiều khói, giá thành rẻ, dễ gia công bằng phương pháp ép và đúc dưới áp suất, chịu hoá chất và nước cao...

Vì có nguyên tử H ở C bậc 3 linh động nên H này dễ tham gia phản ứng oxi hoá vì thế PS nhanh bị lão hoá trong không khí khi có ánh sáng trực tiếp. Vòng benzen có thể tham gia phản ứng sunfo hóa, nitro hoá,... dùng để sản xuất nhựa trao đổi ion như cationit axit mạnh.

PS không phân cực do đó bền với các hoá chất phân cực và phân cực mạnh.

PS có trọng lượng phân tử thấp rất giòn và có độ bền khi kéo căng bé. Độ dẫn dài tương đối của PS tăng vọt sau 80°C và trở nên mềm dẻo như cao su và dính.

-Khối lượng riêng $d=1,05-1,1 \text{ g/cm}^3$

-Chỉ số chảy MI: 1-8 g/10phút

-Độ bền kéo đứt: 400-450 kg/cm²

Tính chất	PS huyền phù	Dung dịch	Khối	Nhũ tương
Giới hạn bền uốn [KG/cm ²]	816	875	800	900
Độ bền va đập [KG/cm/cm ²]	14,7	15	15	180

Độ bền nhiệt (Mactanh) [°C]	80	80	80	80
Độ thấm điện môi (điện thế xuyên thủng) (10 ⁶ hex)	2,6	2,6	2,6	2,6
tgδ (10 ⁶ hex)	0,0004	0,0006	0,0004	0,0008

3/ Ứng dụng

- PS được làm vật liệu cách điện (điều kiện không tải hoặc tải trọng bé và tĩnh)
- Làm các sản phẩm khác dùng trong dân dụng và công nghiệp, phải biến tính bằng cách hoá dẻo hoặc đồng trùng hợp với các monome khác.
- PS xốp dùng làm vỏ đựng máy khi vận chuyển, cách âm và nhiệt thấp trong xây dựng

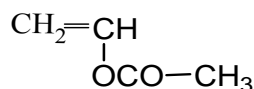
**CHƯƠNG IV: CHẤT DẸO TRÊN CƠ SỞ CÁC POLYMER
CỦA RƯỢU VINYLIC VÀ CÁC DẪN XUẤT
A- SẢN XUẤT PVAX**

I/ Nguyên liệu

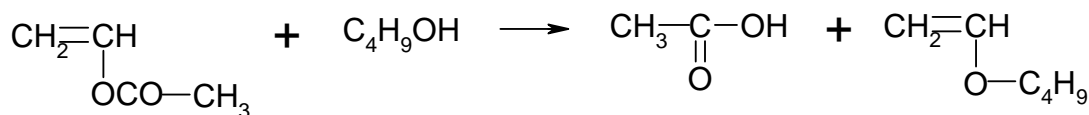
Nguyên liệu chính để sản xuất polyvinylaxetat là vinylaxetat

Tính chất: là một chất lỏng trong suốt, không mùi, ít tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ, có:

- + Nhiệt độ sôi $t_s = 73^\circ\text{C}$
- + Nhiệt độ đóng băng $t = -84^\circ\text{C}$
- + Nhiệt độ bốc lửa $t_l = -5 \div -8^\circ\text{C}$
- + Khối lượng riêng ở 20°C $\rho_{20} = 0,934$ (g/ml)
- + Độ nhớt ở 20°C $\mu = 0,432$ Cp
- + Ẩn nhiệt bốc hơi: 7,8 (Kcal/mol)
- + Độ hoà tan trong nước ở 20°C : 2,5 %
- + Công thức cấu tạo:



Tính không no: do trong mạch có nối đôi nên VA có khả năng tham gia các phản ứng cộng, đóng vòng, oxi hoá. Có liên kết este nên tham gia phản ứng thủy phân với nước, ancol...



* Điều chế: Có hai phương pháp

+ Sản xuất VA trong pha lỏng theo phương pháp gián đoạn hoặc liên tục.

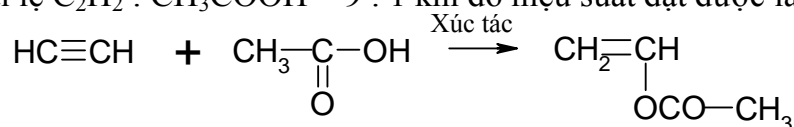
Cho axetylen (C_2H_2) qua hỗn hợp CH_3COOH đậm đặc và anhydrit axetic có chứa sunfat thủy ngân hoặc photphat thủy ngân. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ $75-80^\circ\text{C}$, kết thúc phản ứng C_2H_2 thừa được tách ra và một lượng nhỏ VA được đưa đi xử lý.

Với phương pháp gián đoạn ở cuối quá trình ta làm chậm vận tốc hấp thụ C_2H_2 để giảm lượng VA bị thất thoát và đổi xúc tác mới.

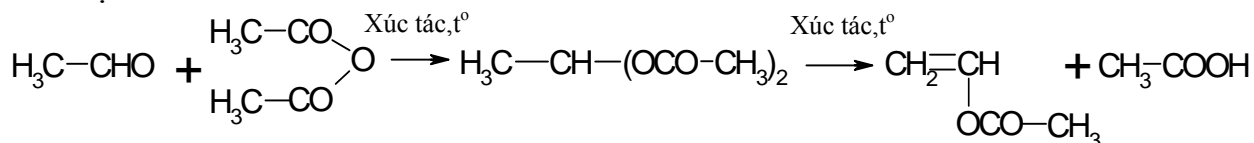
Còn đối với phương pháp liên tục thì liên tục cho C_2H_2 , CH_3COOH và chất xúc tác mới vào tháp phản ứng đồng thời liên tục tháo xúc tác đã phản ứng ra.

Sản xuất VA theo phương pháp pha khí thì người ta tiến hành theo phương pháp liên tục. Chất xúc tác thường dùng là axetat kẽm $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ hoặc $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ được phủ lên bề mặt than hoạt tính sau đó sấy khô. Nhiệt độ phản ứng $170^\circ\text{C} - 240^\circ\text{C}$. Lúc đầu nhiệt độ phản ứng 170°C nhưng sau đó do hoạt tính của xúc tác giảm nên để tăng

vận tốc phản ứng thì nhiệt độ phải nâng lên 210°C – 220°C. Để hiệu suất phản ứng cao thì dùng tỉ lệ C₂H₂ : CH₃COOH = 9 : 1 khi đó hiệu suất đạt được là 80 – 85%.



+ Phương pháp mới sản xuất VA là phân giải diacetat-etyl theo phương trình phản ứng cho hiệu suất cao



II/ Lý thuyết trùng hợp VA

Vinylaxetat dễ bị trùng hợp dưới tác dụng của ánh sáng, nhiệt độ, chất kích động và chất xúc tác.

Nhiệt tạo ra do trùng hợp khá lớn

+ VA : 21,3 Kcal/mol

+ MMA : 13 - 13,6 Kcal/mol

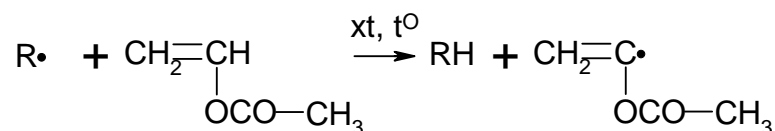
+ Styren : 16 – 17,5 Kcal/mol

+ Etylen : 25 – 26 Kcal/mol

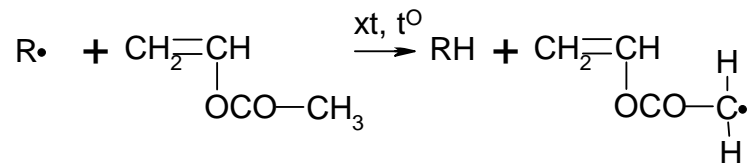
Vì vậy khi trùng hợp VA cần một năng lượng kích động khá lớn, gây khó khăn cho quá trình điều chỉnh.

Các monome có chứa nguyên tử C bậc 3 có khuynh hướng tạo ra polymer nhánh lớn do phản ứng chuyển mạch.

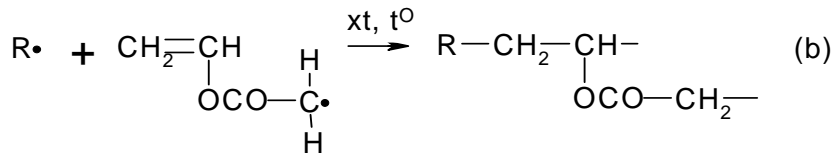
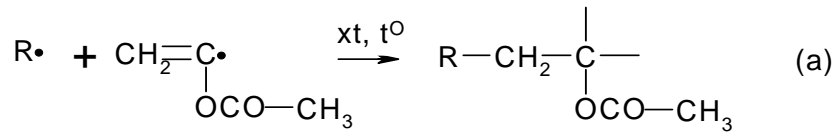
+ Chuyển mạch qua monome



Hoặc

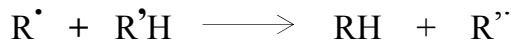


R• : gốc polymer đang phát triển. Nếu trùng hợp tiếp tục thì sinh ra nhánh.



Cơ chế tạo nhánh theo kiểu (a) nhiều hơn (b)

+ Chuyển mạch cho phân tử polymer không hoạt động



Muốn làm giảm số nhánh trong polymer hoặc ta cho ngừng phản ứng trùng hợp ở mức chuyển hoá thấp. Hoặc cho tiến hành phản ứng trong dung môi hoặc cho thêm chất điều chỉnh (mecaptan, aldehyt...) có nguyên tử H linh động.

Sự chuyển mạch từ polymer đang phát triển sang dung môi được mô tả như sau:



III/ Sản xuất PVAX

Có 4 phương pháp trùng hợp VA: trùng hợp khối, trùng hợp dung dịch, trùng hợp huyền phù và trùng hợp nhũ tương. Trong đó phương pháp trùng hợp khối ít được sử dụng vì tạo thành khối PVAX gây khó khăn cho các công đoạn xử lý tiếp theo ($T_g = 28^\circ\text{C}$). Trùng hợp huyền phù cũng ít được sử dụng, phương pháp được sử dụng phổ biến nhất là trùng hợp nhũ tương.

1/ Trùng hợp dung dịch

Sản phẩm thu được dùng để làm sơn, vecni, keo dán, để sản xuất PVA

Thành phần hỗn hợp phản ứng

+ Monome	100 PKL
+ Dung môi	70 – 100 PKL
+ Chất khởi đầu [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$]	0,2 – 0,5 %
+ Chất điều chỉnh ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)	0,01 – 0,1 %

Điều kiện tiến hành phản ứng

+ Dung môi hoà tan cả monome và
+ Nhiệt độ phản ứng ban đầu $75 - 80^\circ\text{C}$ sau đó tăng lên 85°C , hiệu suất phản ứng đạt 98%

+ Thời gian phản ứng 4 – 6h

Khi có mặt của dung môi thì sự phân tán nhiệt được đồng đều hơn. Nhưng nồng độ monome trong trùng hợp dung dịch nhỏ hơn nồng độ monome trong trùng hợp khối nên

vận tốc phản ứng không cao và trọng lượng phân tử bé hơn so với trùng hợp khối vì có sự chuyển mạch, ngắt mạch với dung môi.

Vinylaxetat tan tốt trong các dung môi etylaxetat, axeton, benzen, toluen, rượu tuyệt đối. Bản chất và nồng độ dung môi khác nhau thì dẫn đến hiệu suất và trọng lượng phân tử của polymer cũng khác nhau cụ thể.

Nguyên liệu	Axeton	Toluen	Rượu tuyệt đối	Etylaxetat	Benzen
Hiệu suất tạo P _o (%)	68,5	28	22,6	89,3	55
Độ nhớt (Cp)	3	2,9	5,6	8,2	18,2

Ta thấy rượu tuyệt đối, benzen và toluen làm chậm quá trình trùng hợp VA, tốc độ phản ứng lớn nhất là tiến hành trùng hợp trong dung môi etylaxetat và axeton. Còn trong dung môi benzen thì polymer thu được có trọng lượng phân tử cao nhất, nếu dùng toluen thì trọng lượng phân tử rất thấp mặc dù những tính chất của hai dung môi đó gần giống nhau.

Trong kỹ thuật dung môi thường dùng để trùng hợp VA là etylaxetat, axeton và benzen. Rượu etanol và metanol chỉ dùng khi sản xuất polymer để tiếp tục xử lý thành PVR và polyvinylaxetal.

2/ Trùng hợp nhũ tương

Có 2 loại nhũ tương : nhũ tương mịn $\Phi_{\text{hạt}} = 0,05 - 0,5 \mu\text{m}$

nhũ tương thô $\Phi_{\text{hạt}} = 0,5 - 10 \mu\text{m}$

Thành phần nhũ tương mịn:

- + VA : 100 PKL
- + H₂O : 100 – 120 PKL
- + Chất nhũ hoá C₁₇H₃₃COOK: 0,1 – 0,5 (dung dịch 10 – 15%)
- + Chất khởi đầu H₂O₂ : 0,5 – 1,5%
- + Chất điều chỉnh C₂H₅CHO : 0,01 – 0,1%

Chuẩn bị:

- + Hoà tan chất nhũ hóa trong nước
- + Hoà tan chất khởi đầu trong ít nước
- + Hoà tan dung dịch chất điều chỉnh vào nước

Các bước tiến hành trùng hợp:

+ Cho hết dung dịch nước và chất khởi đầu vào thiết bị phản ứng, cho chất nhũ hoá vào khuấy đều.

+ Cho từ từ monome vào khuấy đều

+ Đun nóng đến nhiệt độ $65 - 70^{\circ}\text{C}$ giữ trong khoảng 1h, do phản ứng tỏa nhiệt nên nhiệt độ tự nâng lên 90°C , tiếp tục duy trì ở nhiệt độ này trong khoảng 1,5 – 2h. Cho chất điều chỉnh vào gần cuối quá trình, kết thúc phản ứng hiệu suất chuyển hoá đạt 98%

+ Làm lạnh hỗn hợp phản ứng đến 40°C , thêm các chất khác nếu cần thiết.

+ Hàm lượng chất khô trong nhũ tương khoảng 50%

3/ Trùng hợp huyền phù

Thành phần nguyên liệu:

+ VA: 100 PKL

+ H_2O : 100 PKL

+ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$: 0,5 – 1 PKL

+ Chất ổn định huyền phù : 0,1 – 0,2 PKL (dung dịch PVA có 8 – 20 % nhóm axetat)

Sơ đồ dây chuyền công nghệ

Hình vẽ: (xem sách)

Các bước tiến hành

+ Chuẩn bị nguyên liệu:

- Hoà tan chất khởi đầu vào monome

- Hoà tan PVA trong H_2O

- Trộn hỗn hợp dung dịch chất khởi đầu vào hết monome còn lại

+ Tiến hành phản ứng

Đầu tiên cho hết phần nước vào thiết bị phản ứng (6), cho dung dịch PVA đã hoà tan trong nước vào đồng thời tiến hành khuấy trộn. Rồi cho từ từ hỗn hợp VA và chất khởi đầu vào thiết bị phản ứng. Thiết bị phản ứng có vỏ bọc bên ngoài để gia nhiệt cho hỗn hợp phản ứng. Dùng hơi nước bão hoà để nâng nhiệt độ lên khoảng $70 - 80^{\circ}\text{C}$ đồng thời khuấy đều liên tục để tạo được các giọt lỏng monome có dung dịch PVA bao bọc xung quanh. PVA có độ nhớt tương đối lớn nên ngăn cản không cho các giọt monome dính lại với nhau. Khi đun nóng phản ứng xảy ra và tỏa nhiệt nên nhiệt độ của hỗn hợp tự tăng lên $80 - 90^{\circ}\text{C}$, khi đó ta đóng van hơi nước lại và mở van nước lạnh để giữ ở nhiệt độ này trong vòng 45 – 60 phút. Tiếp tục nâng nhiệt lên đến $90 - 95^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 30 – 35 phút. Tổng thời gian phản ứng này mất khoảng 2h.

Trong quá trình phản ứng hơi monome và nước bay ra được cho vào thiết bị ngưng tụ làm lạnh bằng nước (7) rồi cho hồi lưu trở lại thiết bị phản ứng. Hiệu suất chuyển hoá của quá trình khoảng 98 – 99%. Không khí nén hoặc N_2 (nếu dùng không khí nén thì phải lọc) có tác dụng ngăn không cho không khí bên ngoài vào trong thiết bị phản ứng, đồng thời không cho hỗn hợp bên trong thiết bị phản ứng bị tràn. Khi cho khí nén vào thì phải đóng tất cả các van khác lại. Hỗn hợp phản tạo ra trong thiết bị (6) được chuyển sang thiết bị chứa (9), tại đây hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ 50°C để giảm độ nhớt, và để tránh sa

lắng thì thiết bị phải có cánh khuấy hoạt động liên tục. Sau đó hỗn hợp được chuyển sang máy ly tâm (10), ở đây dung dịch nước thải đem đi xử lý còn các hạt polymer được chuyển sang xe goòng (11) và theo hệ thống nâng (12) đi vào thiết bị sấy (13). Tại thiết bị sấy (13) nhiệt độ sấy được duy trì ở 65 – 70°C trong điều kiện chân không với thời gian khoảng 15-20 phút (ở đây chỉ có tác dụng làm khô nước chứ không sấy khô triệt để, các hạt polymer tạo ra có thể hút ẩm trở lại). Sau khi sấy xong đưa vào máy sàng để phân loại hạt thô đem đi nghiền nhỏ rồi trộn lại với sản phẩm hạt nhỏ.

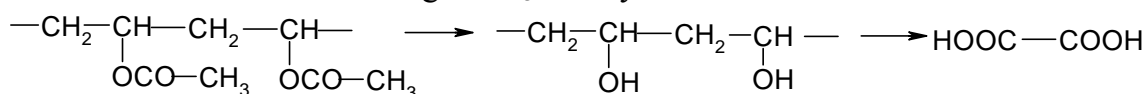
IV/ Cấu tạo, tính chất và ứng dụng của PVAc

1/ Cấu tạo

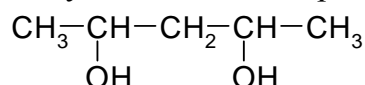
Người ta dùng phản ứng xà phòng hóa PVAc tạo thành PVA để nghiên cứu cấu trúc của PVAc. Các monome VA kết hợp với nhau tạo thành polymer PVAc theo nguyên tắc “đầu nối đuôi”.

Các phương pháp nghiên cứu:

+ Khi oxi hoá PVA bằng HNO₃ ta thấy có tạo ra acid oxalic:



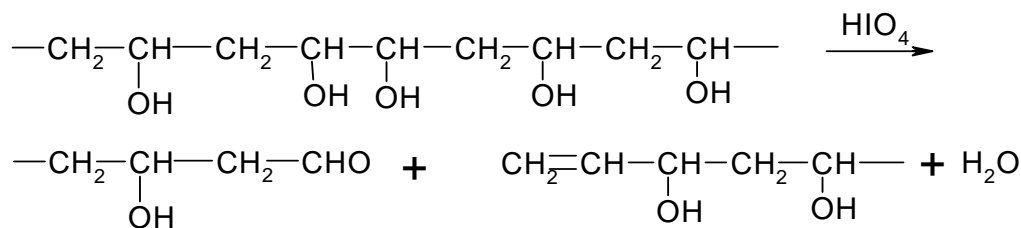
+ Xét phổ hấp thụ thì thấy PVA có vạch hấp thụ giống 2,4-pentadiol



+ Phân tích Ronghen ta thấy PVA có cấu trúc β-glycol.

+ Dùng phản ứng oxi hoá PVA bằng HIO₄ để chứng minh PVA có chứa nhóm α-glycol hay β-glycol. Nếu PVA có chứa nhóm α-glycol tức là mạch phân tử PVA có cấu trúc “đầu nối đầu” khi đó PVA dễ bị oxi hoá bằng HIO₄. Nếu ta đun nóng PVA với HIO₄ thì thấy độ nhớt giảm nhưng không đáng kể, chứng tỏ lúc đầu có phản ứng đứt mạch xảy ra nhưng sau đó độ nhớt không giảm có nghĩa phản ứng không xảy ra nữa.

Phản ứng đứt mạch PVA như sau:



Phản ứng đứt mạch xảy ra ở một số vị trí “đầu nối đầu”, “đuôi nối đuôi” nhưng vị trí này rất ít nên độ nhớt giảm ít.

PVAc là một polymer vô định hình, nếu mức độ kéo căng lớn (định hướng) cũng không kết tinh vì bản chất của nó không định hướng được do nhiều nhánh và nhánh lớn.

Polymer phân cực trung bình yếu $\mu = 2,3 \cdot 10^{-18}$ debay, do vậy tan tốt trong các dung môi phân cực tương ứng.

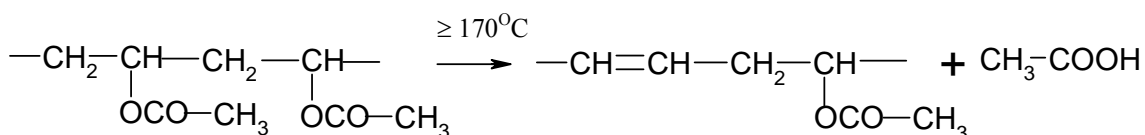
2/ Tính chất

a/ Tính chất nhiệt:

+ PVAc có $T_g = 28^\circ\text{C}$ khi trọng lượng phân tử trung bình lớn hơn 30.000, nếu trọng lượng phân tử trung bình thấp 15.000 thì $T_g = 17^\circ\text{C}$

+ PVAc có thể “chảy lạnh” (mẫu PVAc chịu tác dụng của tải trọng nào đấy ở nhiệt độ thường không đun nóng, mẫu cũng bị biến dạng chảy)

+ Khi đun nóng ở 170°C trở lên thì PVAc bị phân giải tạo CH_3COOH



Do đó làm cho polymer bị vàng, có thể tạo polymer mạng lưới không gian không nóng chảy, không hoà tan trong bất kỳ dung môi nào. Khả năng tạo mạng lưới không gian là do mở liên kết đôi ở trong mạch.

b/ Tính chất hoá học

+ PVAc bền oxi hoá, lão hoá, ánh sáng

+ PVAc tan trong các dung môi: xêton, este, dẫn xuất của HC, HC thơm.

+ PVAc phân cực trung bình nên không tan trong xăng, dầu hoả, HC béo mạch thẳng no, các chất có độ phân cực lớn: glycol, glyxerin.

+ PVAc bị trương trong nước và có thể bền với các muối.

+ PVAc bị thủy phân tạo PVA trong môi trường kiềm hoặc axit

+ Trộn lẫn tốt với các polymer: nitro xenlulo, các dẫn xuất khác của xenlulo, cao su clo hoá, một số polyeste, nhựa epoxy, phenolformaldehyt nhưng không trộn lẫn với các nhựa alkyd, ure-formaldehyt và melamin-formaldehyt.

c/ Tính chất cơ học

Phụ thuộc vào trọng lượng phân tử trung bình và phương pháp sản xuất

+ Khối lượng riêng $d = 1,18 - 1,19 \text{ g/cm}^3$

+ Giới hạn bền kéo (KG/cm^2): $-10^\circ\text{C} \rightarrow 600$

$10^\circ\text{C} \rightarrow 400$

$20^\circ\text{C} \rightarrow 350$

$30^\circ\text{C} \rightarrow 150 - 180$

+ Độ bền nhiệt (Vica, $^\circ\text{C}$): 37

+ Độ hút nước (24h, $t^\circ = 20^\circ\text{C}$): 3%

+ Độ thấm điện môi (60 hex): 6,1

+ tg δ (60 hex): 0,025

3/ Ứng dụng

+ Để sản xuất PVA

+ Làm sơn, vecni, keo dán thông thường trộn với polymer khác

- + Dạng PVAX nhũ tương dùng trong xây dựng để tăng Mac của vữa xi măng và xi măng bê tông, tăng độ chống thấm
- + Dạng PVAX nhũ tương dùng làm sơn trong trang trí nội thất

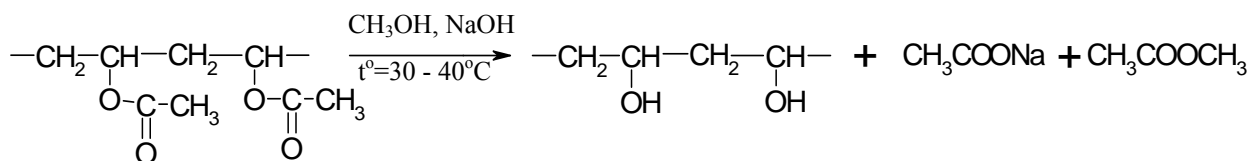
B- SẢN XUẤT POLYVINYLALCOL (PVA)

I/ Sản xuất PVA

Phương pháp cơ bản để sản xuất PVA là thủy phân (xà phòng hoá) PVAX nhờ kiềm và axit (NaOH, HCl, H₂SO₄...) thông thường thủy phân trong môi trường kiềm với dung môi là CH₃OH.

Trường hợp dùng NaOH làm xúc tác thì cho PVAX tan trong CH₃OH khan nước và sau đó xử lý bằng một lượng nhỏ (0,2 – 0,4%) dung dịch NaOH trong CH₃OH khan nước. Giữ hỗn hợp ở nhiệt độ phòng, PVA tách ra ở dạng gel, dùng phương pháp gạn để tách chất lỏng gồm: CH₃OH thừa, axetat và natri axetat, còn PVA tan trong nước. Rót dung dịch này vào axeton (lượng thừa) để kết tủa PVA ở dạng nguyên liệu sợi trắng, sạch. Điều chỉnh lượng nước, nồng độ PVAX và lượng chất xúc tác có thể khống chế được mức độ thủy phân bất kỳ. Sau đó đem ly tâm, rửa, sấy chân không ở nhiệt độ 80 – 90°C đến độ ẩm 2 – 3% (sấy để bay hơi axeton đi, còn hạt vẫn ẩm do PVA tan tốt trong nước có thể hút ẩm trở lại).

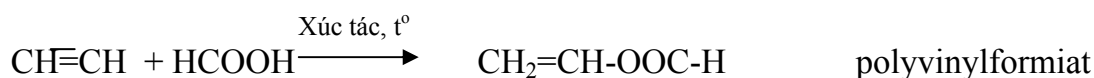
Trường hợp dùng HCl làm xúc tác thì độ nhớt của PVA giảm, có khi PVA không tan trong nước và trong axit loãng. Điều đó có lẽ do PVA bị mất một số nhóm hydroxyl trong quá trình thủy phân hoặc trong thời gian sấy. Rất khó khử vết axit đặc biệt là axit H₂SO₄ ra khỏi PVA, vì thế axit còn lại có thể xúc tiến quá trình khử hydro



II/ Cấu tạo và tính chất của PVA

1/ Cấu tạo

Dùng polyvinylfocmiat thì PVA tạo ra ở dạng syndiotactic



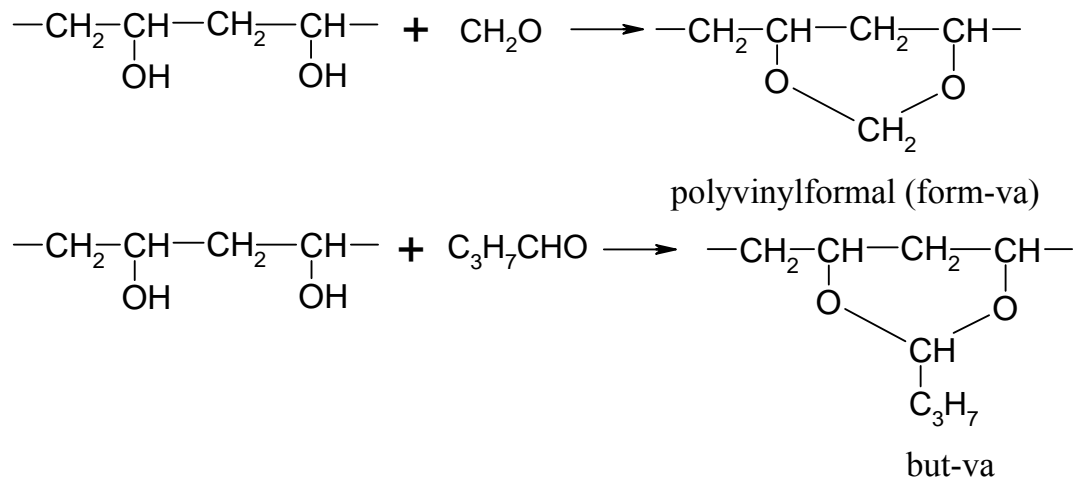
Dùng polyvinylbenzoat tạo PVA dạng izotactic

Dùng PVAX tạo hỗn hợp 3 loại: izotactic, syndiotactic và atactic, trong đó atactic chiếm chủ yếu nên PVAX là một polymer vô định hình.

Vì có nhóm OH phân cực và có liên kết H giữa các mạch phân tử nên Tg cao, Tg = 85°C vì thế gây khó khăn cho quá trình gia công.

2/ Tính chất:

Có khả năng tạo ete, phản ứng với các aldehyt tạo polyvinylaxetal



Hai phản ứng này có ý nghĩa quan trọng

Khi đun nóng ở nhiệt độ cao (>200 – 250) thì tách nước, tạo nối đôi. PVA tan trong H₂O phụ thuộc vào nhiệt độ và phần trăm nhóm CH₃COO- có trong PVA

+ Nếu %CH₃COO- < 5 thì không tan trong nước lạnh mà chỉ tan trong nước nóng (65 – 70°C) dung dịch đạt nồng độ tối đa 10 – 12 %.

+ Nếu %CH₃COO- = 20 thì hoà tan trong nước, khi đun đến nhiệt độ 30 – 35°C rồi làm lạnh thì P₀ sẽ lắng xuống.

+ Nếu %CH₃COO- = 50 thì không tan trong nước lạnh và nóng mà chỉ trương nhưng tan trong hỗn hợp rượu và nước (thường dùng CH₃OH)

+ Ngoài nước PVA còn có thể tan trong glycol trắng, glyxerin, phenol, ure (khi đun nóng)

Dung dịch PVA bám dính tốt ở trạng thái khô và không bị thổi rửa bởi vi sinh vật nên dùng làm keo dán giấy, phong bì.

III/ Ứng dụng

Nếu PVA chứa 15 – 20% nhóm CH₃COO- thì dùng làm keo dán. Dung dịch PVA cho thêm một lượng nhỏ formalin dùng để làm keo dán giấy, vải, da.

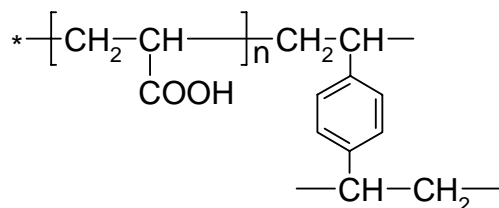
Độ bền cơ học của PVA nhỏ hơn polyamid-6, polyamid 6-6, axetat xenlulo, phenol formaldehyt, ure formaldehyt...

Sợi PVA xử lý bằng dung dịch CH₂O được dùng làm sợi câu, lưới đánh cá. Ngâm sợi PVA có xử lý bằng CH₂O trong nước biển trong vòng 95 tháng thì độ bền thay đổi không đáng kể.

Sợi PVA xử lý hoá học bằng CH₂O kết hợp với sợi Visco để dệt vải may mặc, một số nơi gọi là sợi vinylong

CHƯƠNG V: CHẤT DÈO ĐI TỪ CÁC DẪN XUẤT CỦA AXIT ACRYLIC VÀ AXIT METAACRYLIC

Axit polyacrylic và polymetaacrylic đồng trùng hợp với divinyl benzen (10 – 15% khối lượng) dùng làm nhựa trao đổi ion loại cationit



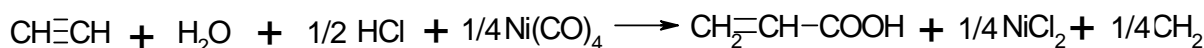
Polyacrylat và polymetyl-metaacrylat, polyacrylonitril, polybutylmetaacrylat là các loại nhựa thông thường.

Polyacrylonitril có $T_g >$ nhiệt độ phân huỷ do đó phải dùng ở dạng đồng trùng hợp chứ không dùng ở dạng đơn trùng hợp, nó không tan trong bất cứ dung môi nào.

I/ Nguyên liệu chính

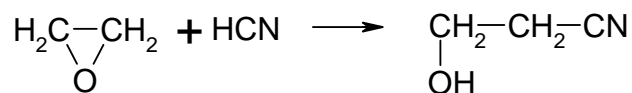
1/ Axit acrylic ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) là axit hữu cơ không no, đơn giản nhất, có khả năng trùng hợp và đồng trùng hợp. Có nhiều phương pháp để sản xuất axit acrylic.

+ Phương pháp tổng hợp Reppe điều chế trực tiếp từ C_2H_2 , CO , H_2O (CO được điều chế từ tetracacbonyl niken hoà tan trong HCl)

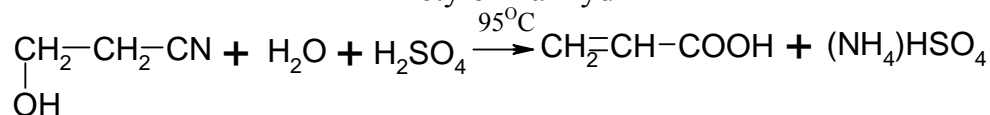


+ Phương pháp cổ điển: oxi hóa acrolêin bằng không khí trong môi trường CH_3COOH đậm đặc ở $20 - 40^\circ\text{C}$ có oxit bạc hoặc oxit vanadi

+ Nhưng tiện nhất là:



etylenxianhydril

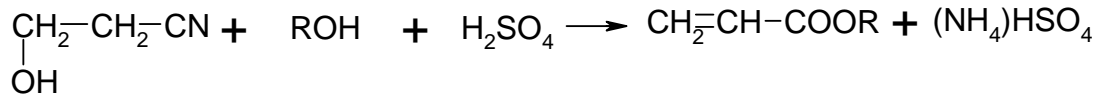


Axit acrylic là chất lỏng không màu, có mùi hắc tan trong nước và các dung môi hữu cơ theo bất cứ tỉ lệ nào.

Khi không có peroxit, trong môi trường N_2 và nhiệt độ đến 180°C vẫn không bị trùng hợp. Ngược lại nếu có một lượng nhỏ oxi hoặc peroxit vào thì dễ tạo ra P_o .

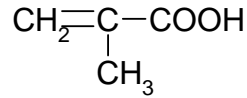
2/ Este của axit acrylic ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$)

Trong các este của axit acrylic thì metyl, etyl, butyl acrylat được dùng nhiều nhất
Người ta tổng hợp este acrylic từ etylenxianhydrin

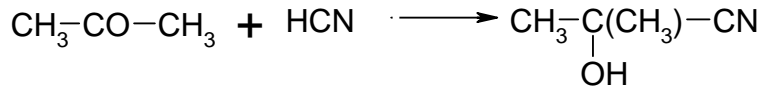


Este tinh khiết dễ bị trùng hợp ngay ở nhiệt độ phòng.

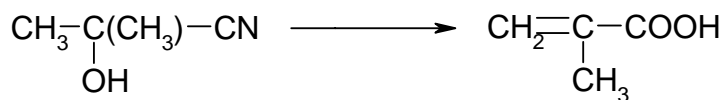
3/ Axit metaacrylic



Nhận axeton xianhydrin từ axeton và HCN



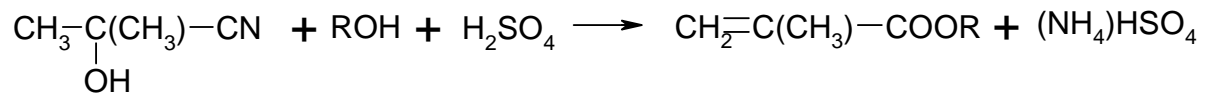
Khử H₂O và xà phòng hóa axeton xianhydrin bằng H₂SO₄.



Axit metaacrylic là chất lỏng, không màu, sôi ở 160°C.

4/ Este của axit metaacrylic (CH₂=C(CH₃)-COOR)

Metyl metaacrylat và butyl metaacrylat được dùng nhiều nhất. Phương pháp chung là khử H₂O, xà phòng hoá và ete hoá axeton xianhydrin bằng rượu tương ứng.



Tên	Nhiệt độ sôi (°C)	Khối lượng riêng (g/ml)
CH ₂ =CH-COOH	141	1,0487 (20°C)
CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	160	1,015 (20°C)
CH ₂ =CH-COO-CH ₃	80	0,952
CH ₂ =CH-COO-C ₂ H ₅	99,5 – 100	0,919
CH ₂ =C(CH ₃)-COO-CH ₃	100,3	0,937
CH ₂ =C(CH ₃)-COO-C ₂ H ₅	117	0,911

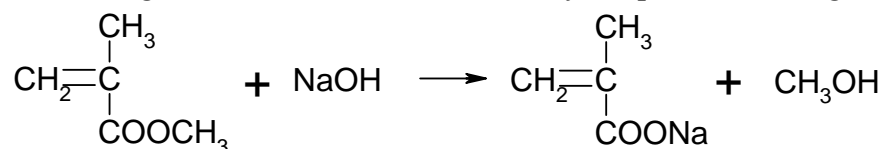
* Nhận xét:

Thay H linh động ở (1) bằng CH₃- để trở thành (2) thì nhiệt độ sôi cao hơn do sự cản trở chuyển động quay của nhóm CH₃, đồng thời khối lượng riêng của (2) cũng nhỏ hơn do cồng kềnh về mặt sắp xếp không gian của mạch đại phân tử. Nhiệt độ sôi thấp nhất là metylacrylat và khối lượng riêng thấp nhất là etyl metaacrylat. Quy luật trùng hợp của monome này cũng giống như các monome của dẫn xuất vinyl, chỉ khác về điều kiện trùng hợp.

* Xét MMA

MMA có nhiệt trùng hợp thấp (nhỏ hơn Styren) nên MMA dễ trùng hợp. MMA trong quá trình bảo quản nếu tiếp xúc với ánh sáng có bước sóng ngắn, oxi không khí thì nó tự

trùng hợp. Do đó trong quá trình bảo quản cần phải cho thêm các chất ức chế (hay hãm trùng hợp) là các chất có H linh động, phổ biến nhất là hydroquinon. Vì vậy trước khi tiến hành trùng hợp thì tách lượng hydroquinon này ra khỏi monome bằng dung dịch NaOH nhưng hàm lượng chỉ nhiều hơn một ít so với hydroquinon và nồng độ xút phải loãng.



II/ Nguyên tắc trùng hợp

Có thể trùng hợp theo một trong 4 phương pháp: trùng hợp khối, trùng hợp dung dịch, trùng hợp nhũ tương, trùng hợp huyền phù.

1/ Trùng hợp khối

Thành phần nguyên liệu:

+ MMA: 100 PKL

+ Hỗn hợp chất khởi đầu (peroxit benzoic:azodiizo butyronitril = 2:1): 0,02 – 1%

Sử dụng hỗn hợp chất khởi đầu để giảm tốc độ oxi hoá của peroxit benzoic.

Quá trình phản ứng:

+ Chuẩn bị nguyên liệu: trộn chất khởi đầu với một ít MMA rồi sau đó cho hỗn hợp này trộn với lượng MMA còn lại.

+ Tiến hành gia nhiệt cho hỗn hợp phản ứng, ban đầu duy trì ở nhiệt độ 70 – 80°C, phản ứng tỏa nhiệt nên sẽ tự nung lên 80 -90°C. Khi hiệu suất chuyển hoá của hỗn hợp đạt 30 – 40% tiến hành đổ vào các khuôn nhỏ có dung tích 5 – 10 lít và vẫn giữ ở nhiệt độ 80 – 90°C, tiếp tục trùng hợp trong lò sấy với thời gian 4 – 6 ngày. Nhiệt độ sấy trong lò được điều chỉnh như sau:

- 80 - 90°C trong 1 – 2 ngày.
- 90 – 95°C trong 1 ngày.
- 95 – 110°C trong 1,5 ngày.
- 110 – 120°C trong 1 ngày.

Độ co ngót thể tích khi trùng hợp khối là 20,1%

Trong quá trình sấy nâng nhiệt từ từ để tránh hiện tượng monome bốc hơi tạo lỗ xốp và hàm lượng monome còn lại trong sản phẩm cuối cùng 0,5 – 1%. Trùng hợp khối được ứng dụng nhiều nhất trong sản xuất PMMA.

Để nâng cao hiệu suất đồng thời giảm độ co ngót của sản phẩm người ta tiến hành trùng hợp MMA theo một phương pháp khác: trộn MMA với một lượng xirốp của PMMA và chất khởi đầu rồi tiến hành trùng hợp theo trình tự các bước như trên.

2/ Trùng hợp dung dịch

Bản chất và hàm lượng dung môi ảnh hưởng đến trọng lượng phân tử trung bình của Po, vận tốc của phản ứng. Dung môi tốt nhất dùng để trùng hợp là benzen do hằng số chuyển mạch, ngắt mạch bé nhất.

Trong dung môi không phân cực phân lớn polimer có cấu tạo izotactic, trong dung môi có cực thì tạo ra polymer có cấu tạo syndiotactic.

3/ Trùng hợp nhũ tương

Phương pháp này rất có hiệu quả để sản xuất nhiều polymer của ete axít acrylic và metaacrylic. Dùng nhiều nhất là latex của polyetyl và polymetylacrylat để phủ lên bề mặt da, giấy... tuy nhiên màng nhận từ phương pháp này kém bền hơn màng nhận từ dung dịch trong các dung môi hữu cơ.

Xà phòng natri và amôn là các chất nhũ hoá tốt nhưng khi dùng chúng thì môi trường kiềm tạo ra và monome nhiều hay ít cũng bị xà phòng hoá. Vì vậy nên tiến hành phản ứng trong môi trường trung tính hoặc axit yếu. Cơ chế trùng hợp giống với trùng hợp styren.

4/ Trùng hợp huyền phù

Phương pháp này được dùng phổ biến gần như trùng hợp khối

- Tỷ lệ thể tích: $H_2O/MMA = 2/1$ đến tối đa $4/1$.
- Chất ổn định huyền phù: jelatin, metylxenlulo, PVA (8 -12% nhóm axetat tự do): 0,05 – 0,2% so với monome.

Chất ổn định tan tốt trong nước, không tan trong monome, dung dịch có độ nhớt lớn. Nồng độ chất ổn định trong môi trường nước 15 – 20%.

- Chất khởi đầu: hỗn hợp peroxit benzoic và azodiizobutyronitril với hàm lượng: 0,01 – 1%.
- Chất màu hữu cơ tan trong monome, bền màu, không được ảnh hưởng đến quá trình phản ứng.

Quá trình tiến hành:

Ban đầu duy trì ở nhiệt độ $80^{\circ}C$ sau đó nâng dần nhiệt độ lên 90, 95, $98^{\circ}C$ trong khoảng thời gian 2,5 – 3h. Nhiệt độ cuối của quá trình duy trì $100 - 110^{\circ}C$ trong vòng 30 phút và kết thúc. Tổng thời gian phản ứng 4,5 – 5h. Hàm lượng monome tự do còn lại trong hỗn hợp sau phản ứng nhỏ hơn 1%.

Sau đó tiến hành ly tâm, rửa bằng nước ở nhiệt độ $65 - 70^{\circ}C$ ngay trong thiết bị ly tâm. Rửa bằng nước ấm để tách các chất ổn định huyền phù, chất điều chỉnh... được triệt để. Đem sấy ở nhiệt độ $75 - 80^{\circ}C$ trong thời gian 30 phút rồi tiến hành tạo hạt, đóng bao.

III/ Cấu tạo, tính chất và ứng dụng của PMMA

1/ Cấu tạo

Nghiên cứu các dẫn xuất của polyacrylic thấy rằng cấu trúc của chúng có thể “đầu nổi đuôi” và “đầu nổi đầu”. Tất cả các polymer của ete acrylic và meta acrylic là những

sản phẩm không màu, trong suốt, cứng, đàn hồi, chúng đều là những nhựa nhiệt dẻo dễ gia công theo nhiều phương pháp khác nhau.

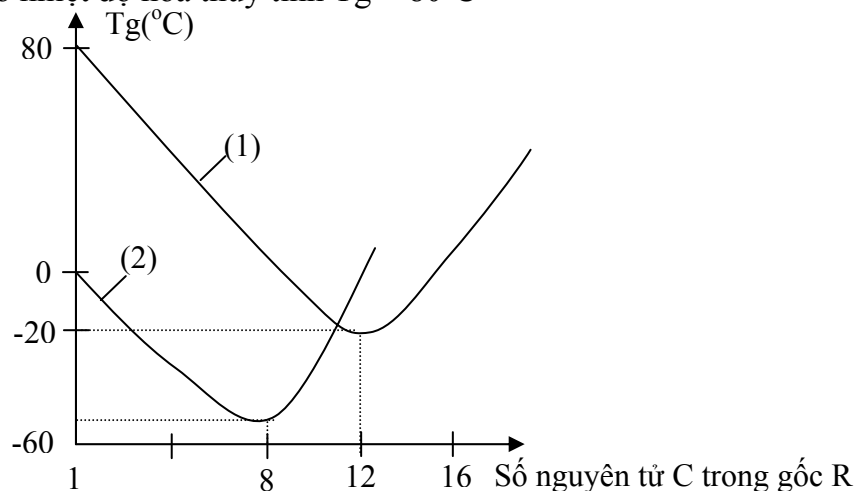
2/ Tính chất

a/ Tính chất hoá học

- PMMA bền với các hoá chất ở điều kiện thường như: dung dịch nước muối, dung dịch kiềm loãng, dung dịch axit loãng...
- PMMA ít hút nước, không tác dụng với rượu, chất béo và dầu khoáng.

b/ Tính chất nhiệt

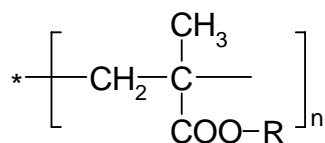
PMMA có nhiệt độ hoá thuỷ tinh $T_g = 80^\circ\text{C}$



Nhận xét:

- (1) : khi gốc R có 1C thì $T_g = 80^\circ\text{C}$, khi tăng số nguyên tử C thì T_g giảm đến 12C thì T_g bắt đầu tăng trở lại.
- (2) : khi R có 1C thì $T_g = 0^\circ\text{C}$, khi tăng số nguyên tử C thì T_g giảm đến 8C thì T_g tăng nhanh hơn so với đường (1)

Giải thích:



Khi tăng R thì nó có tác dụng che chắn nhóm phân cực $\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{R}$ làm T_g giảm. Khi tăng R đến lớn hơn 12C thì tác dụng che chắn không còn nữa (tại 12C thì hiệu ứng che chắn đạt tới hạn) mà khi đó sẽ sinh ra sự cản trở không gian lớn làm ảnh hưởng đến chuyển động nhiệt của các mắc xích, vì thế T_g tăng trở lại. Xét đường (2) có T_g thấp hơn vì không có nhóm CH_3- nên mạch phân tử mềm hơn so với (1).

PMMA khi nhiệt độ lớn hơn 180°C thì bắt đầu bị phân huỷ, khi nhiệt độ cao hơn 250°C thì quá trình phân huỷ xảy ra nhanh hơn (hiệu suất phân huỷ đạt 75 – 80%)

c/ Tính chất quang học

PMMA cho qua 91 -92% tia trong thấy, 75% tia tử ngoại, cho qua hầu hết tia hồng ngoại. PMMA rất trong suốt, khi độ dày tấm 6,5 m thì độ trong suốt giảm 50%.

d/ Tính chất cơ học

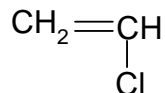
Xét polyalkyl metaacrylat

Tính chất	-CH ₃	-C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₄ H ₉ -	Izobutyl
d (g/cm ³)	1,19	1,11	1,06	1,05	1,02
δ _{kéo} (KG/cm ²)	630	350	280	70	240
Độ bền va đập(KG.cm/cm ²)	10,5	7,1	6,5	11,5	1,6
Nhiệt độ chảy mềm(°C)	125	65	38	30	70

CHƯƠNG VI: CHẤT ĐẸO ĐI TỪ CÁC POLYMER CỦA DẪN XUẤT HALOGEN ETYLEN SẢN XUẤT PVC

I/ Nguyên liệu

Nguyên liệu để sản xuất PVC là vinylclorua C_2H_3Cl



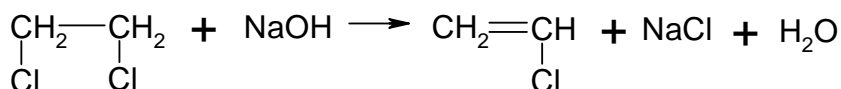
Là chất khí không màu, có mùi ete nhẹ, không tan trong nước nhưng tan trong các dung môi hữu cơ như axeton, rượu etylic, HC thơm, HC mạch thẳng.

PVC có các thông số vật lý như sau:

- + Nhiệt độ sôi $t_s = -13,9^\circ C$
 - + Nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = -159^\circ C$
 - + Khối lượng riêng ở $-12,96^\circ C$ $d = 0,9692 \text{ g/cm}^3$
 - + Độ nhớt ở $-20^\circ C$ $\mu = 2,81 \text{ Cp}$
 - + Ẩn nhiệt hoá hơi: $85,7 \text{ Kcal/kg}$
 - + Tạo hỗn hợp nổ với không khí: 4 – 21,7% thể tích
 - + Nồng độ VC cho phép trong 1 lít không khí: 1mg/l
- Vinylclorua có thể đồng trùng hợp với nhiều chất khác nhau

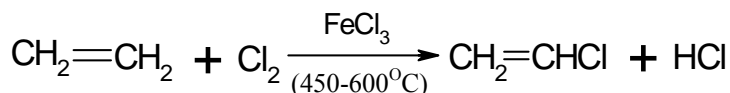
* Sản xuất vinylclorua

Khử hydro và clo của dicloetan bằng dung dịch rượu kiềm



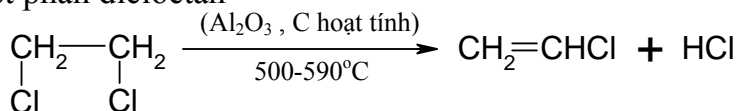
Phương pháp này không kinh tế tốn nhiều NaOH, rượu và thiết bị phải lớn

+ Clo hoá etylen ở nhiệt độ cao



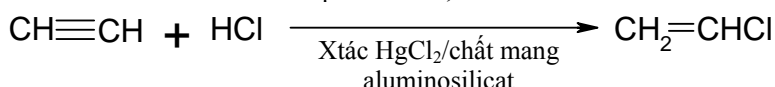
Phương pháp này chưa dùng trong công nghiệp vì chưa có phương pháp lấy nhiệt phản ứng ra.

+ Nhiệt phân dicloetan



Phương pháp này rất kinh tế, dây chuyền sản xuất đơn giản nhưng xúc tác không bền, không tái sinh được và ở nhiệt độ cao tạo ra sản phẩm phụ như C_2H_2 , dien...

+ Hidro và clo hoá C_2H_2 $p = 4 - 6 \text{ atm}, t^\circ = 200^\circ C$



Phương pháp này cũng được dùng phổ biến trên thế giới: quá trình thực hiện liên tục trong thiết bị tiếp xúc loại ống ở 160 – 200°C. Xúc tác là clorua thủy ngân phủ lên bề mặt than hoạt tính một lượng 10 - 15%. Khí C₂H₂ và HCl làm sạch, sấy khô cho vào thiết bị phản ứng. Cho chất xúc tác vào trong các ống của thiết bị phản ứng và khoảng cách giữa các ống cho dầu tuần hoàn ở nhiệt độ 70 – 130°C. Khi nhiệt độ đạt 70°C xúc tác bắt đầu làm việc thì nhiệt độ của phản ứng đạt đến 160°C. Hỗn hợp sau phản ứng gồm: vinylclorua tạo ra, dicloetan, axetaldehyt, axetilen, HCl được đưa qua thiết bị phun dùng nước và dung dịch kiềm 10% để rửa khí mục đích là hấp thụ khí HCl. Sau đó cho vào tháp sấy bằng KOH rắn rồi qua thiết bị làm lạnh đến – 40°C ngưng tụ VC và hợp chất có nhiệt độ sôi cao hơn. Sau quá trình ngưng tụ cho qua tháp tinh luyện hoạt động liên tục để đuổi sạch axetaldehyt, dicloetan và các sản phẩm phụ khác. Sau đó VC được tách ra khỏi C₂H₂ hoà tan ở trong thiết bị chưng cất khác.

II/ Lý thuyết trùng hợp vinylclorua

Nếu không có oxi và chất khởi đầu chỉ có nhiệt thì vận tốc phản ứng bé. Khi có mặt chất khởi đầu (C₆H₅COO)₂, cat-19 và cat-29 (dùng hỗn hợp 2 cat thì điều chỉnh trọng lượng phân tử trung bình và vận tốc phản ứng được dễ dàng) thì tốc độ phản ứng lớn.

Tạp chất ảnh hưởng lớn đến phản ứng trùng hợp: C₂H₂, CH₃OH, C₂H₅OH, HCl thì làm chậm tốc độ phản ứng còn Styren, hidroquinon, rezoxin, anilin, phenol...làm ngừng hẳn quá trình.

Khi trùng hợp VC thì rất nhạy với nhiệt độ đặc biệt trong dung môi. Trong trùng hợp nhũ tương, huyền phù, dung dịch thì nhiệt trùng hợp 35 – 55°C khi nhiệt độ lớn hơn 75°C thì % Cl trong sản phẩm giảm xuống do khử tạo HCl đồng thời hình thành liên kết đôi làm cho sản phẩm có màu.

Nghiên cứu trùng hợp VC trong khối có chất kích động thì thấy rằng trùng hợp xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc bình thường nhưng có nét đặc biệt:

+ Vận tốc trùng hợp tăng từ lúc bắt đầu phản ứng đến khi hiệu suất chuyển hoá đạt gần 50% thì chậm lại, hiện tượng đó gọi là hiệu ứng gel.

+ Vận tốc chuyển mạch có giá trị lớn hơn rất nhiều so với trùng hợp những hợp chất vinyl khác.

Ảnh hưởng của dung môi và nhiệt độ đến mức độ trùng hợp và % Clo trong sản phẩm.

Dung môi	Nhiệt phản ứng (°C)	Mức độ trùng hợp (n)	Hàm lượng clo trong PVC (%)
CH ₃ OH	80	310	55,98
Toluen	85	87	53,3
n-hexan	80	295	55,75
Diocxan	80	100	55,52

Nhận xét: trùng hợp trong toluen thì nhiệt độ phản ứng cao hơn nên trọng lượng phân tử trung bình nhỏ. Tất cả hàm lượng clo đều bé hơn theo lý thuyết là 56,8% nghĩa là cứ 1 mắc xích thì có 1 nguyên tử clo. Ba dung môi đầu chỉ hoà tan VC không hoà tan PVC còn diocxan hoà tan ít PVC.

Trùng hợp VC có peroxit benzoic thì trọng lượng phân tử trung bình của polymer:

+ Thực tế không phụ thuộc vào nồng độ chất khởi đầu trong giới hạn dưới 2%, nếu nồng độ cao hơn thì trọng lượng phân tử trung bình giảm nhanh.

+ Trọng lượng phân tử trung bình không phụ thuộc vào mức độ chuyển hoá monome

+ Trọng lượng phân tử trung bình giảm khi tăng nhiệt độ trùng hợp.

III/ Các phương pháp trùng hợp VC

1/ Trùng hợp VC trong khối

Phương pháp này ít được sử dụng vì polymer thu được ở dạng khối gây khó khăn cho công đoạn gia công sau này. Quá trình phản ứng khó lấy nhiệt ra làm phân huỷ polymer tạo khí HCl và làm cho polymer có màu.

2/ Trùng hợp VC trong dung môi

Có thể dùng hai loại dung môi:

- Dung môi không hoà tan polymer (hay dùng rượu): trong trường hợp này sản phẩm cuối cùng của phản ứng là polymer dần dần tách ra ở dạng bột mịn.

- Dung môi hoà tan cả monome và (hay dùng dicloetan, axeton...) sản phẩm thu được ở dạng dung dịch, muốn tách ra thì phải tiến hành kết tủa hoặc chưng cất để loại bỏ hết dung môi.

Phương pháp này ít dùng trong thực tế do quá trình trùng hợp lâu và tốn nhiều nhiều dung môi.

3/ Trùng hợp VC trong nhũ tương

Chất khởi đầu thường dùng là H₂O₂, pesulfat kim loại kiềm. Chất nhũ hoá là các loại xà phòng nêcal (muối natri của axit izobutyl sulfonaphthalenic) dùng với lượng 0,1 – 0,5% trọng lượng nước.

Dùng thêm muối đệm để giữ nguyên độ pH, thông thường pH = 4 – 9. Muối đệm hay dùng là axetat kim loại nặng, phôtphat, cacbonat kim loại kiềm...

Vinylclorua trước khi trùng hợp nên cho qua than hoạt tính ở nhiệt độ 70 – 80°C hoặc sục qua dung dịch NaOH hay KOH nồng độ 25 – 60%

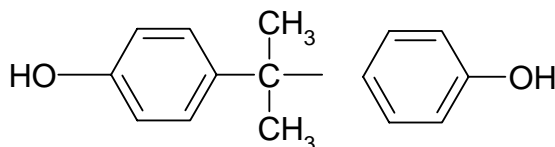
4/ Trùng hợp VC trong huyền phù

Thành phần nguyên liệu

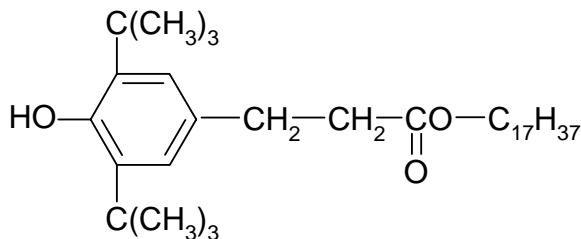
Nguyên liệu	I	II
Vinylclorua	100	100
H ₂ O	150 – 20	100

Chất ổn định huyền phù	PVA (15% nhóm CH ₃ -) dung dịch 5% trong nước	Jelatin: 0,5 – 2%
Chất khởi đầu (peroxit benzoic)	0,04	0,04 – 0,6%

Ngoài ra có thể thêm chất ngắt mạch phản ứng AD-3 (diphenylol propan)



Chất ổn định nhiệt AD-5: C₃₅H₅₀O₃



Sơ đồ dây chuyền công nghệ

Hình vẽ: (xem sách)

Đầu tiên phải chuẩn bị độ kín của thiết bị phản ứng (1) bằng cách cho nén N₂ ở áp suất p= 4 – 5atm trong thời gian 5 -10 phút sau đó tháo về áp suất thường. Chuẩn bị dung dịch chất ổn định huyền phù, lọc ở (3) vào (2) để chứa rồi vào (1). Cho H₂O đã tính vào thiết bị, cho tiếp dung dịch ổn định huyền phù và tiến hành khuấy trộn với vận tốc cánh khuấy 60 – 80 vòng/phút trong thời gian 2 – 3phút rồi ngừng khuấy. Tiếp tục cho khí N₂ vào để đuổi hết không khí trong thiết bị phản ứng (không cần áp suất cao). Cho từ từ VC vào rồi cho dung dịch chất khởi đầu vào giữ áp suất 7 – 8atm đồng thời tiến hành khuấy trộn trong thời gian 30 phút, khi đó tạo ra các giọt monome được bao bọc bởi dung dịch chất ổn định huyền phù. Nhiệt độ ban đầu của phản ứng 40 – 55°C thời gian cuối có thể nâng lên 60°C để ngắt mạch.

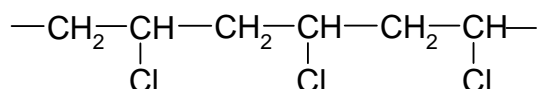
Ra khỏi thiết bị phản ứng hỗn hợp qua thùng chứa (7) làm việc ở áp suất thường, trước tiên cho xút vào đo pH đồng thời sục hơi nước quá nhiệt vào nhằm đuổi VC tự do và khí khác. Hơi nước quá nhiệt sục vào trong 30 phút, VC không phản ứng bị hấp thụ bởi PVC bay ra theo đường hỗn hợp khí ra. Hoặc để đẩy hết VC và khí khác thì sục khí N₂ vào ở áp suất không lớn. Trong thiết bị (7) phải tiến hành khuấy liên tục để PVC không bị sa lắng. Sau khi đã tách hết VC tự do, hỗn hợp PVC được đưa qua thiết bị ly tâm. Chất lỏng tách ra ban đầu còn nhiều NaOH nên cho vào thùng (9), nước ấm dùng để rửa nhựa sau khi ly tâm được cho vào thiết bị (10) rồi đem đi xử lý. PVC bột mịn lắng xuống đáy của thiết bị (9), (10) được tách ra và thu hồi. Ly tâm xong bột PVC có hàm ẩm tương đối lớn nên cho qua thiết bị sấy (11). Bột PVC có thể sấy theo nhiều phương pháp khác nhau: sấy phụt bằng không khí nóng (thời gian sấy 30 – 45 phút, nhiệt độ của không

khí nóng 95 – 105°C), sấy tầng sôi...bột PVC sau khi sấy có hàm ẩm $W \leq 0,5\%$. Cuối cùng chuyển sang công đoạn sàng, đóng bao.

IV/ Cấu tạo, tính chất và ứng dụng PVC

1/ Cấu tạo của PVC

Trùng hợp VC theo cơ chế gốc tự do là sự kết các phân tử theo “đầu nối đuôi” thành mạch phát triển.



Người ta đã dùng nhiều phương pháp hoá học, Ronghen và quang học để chứng minh cấu tạo của PVC:

+ Cho tia phóng xạ xuyên vào PVC thì xảy ra quá trình khử HCl và tạo thành nối đôi cách một trong polymer.

+ Quang phổ tử ngoại hấp thụ PVC cũng tương ứng với quang phổ hấp thụ 2,4-diclobutan hoặc nhiều hơn là với quang phổ hấp thụ 2,3-diclobutan.

+ Cho KI tác dụng với dung dịch PVC thì không thấy I_2 tự do thoát ra (I_2 tự do thoát ra khi KI tác dụng với các chất mà các nguyên tử Cl nối liền với hai nguyên tử C cạnh nhau)

PVC cũng có cấu tạo nhánh nhưng rất ít, từ 50 – 100 mắc xích mới có một nhánh. PVC là một polymer phân cực mạnh. Ở trạng thái không kéo căng PVC hoàn toàn vô định hình, chỉ khi nào kéo căng thật mạnh mới có khả năng định hướng một phần.

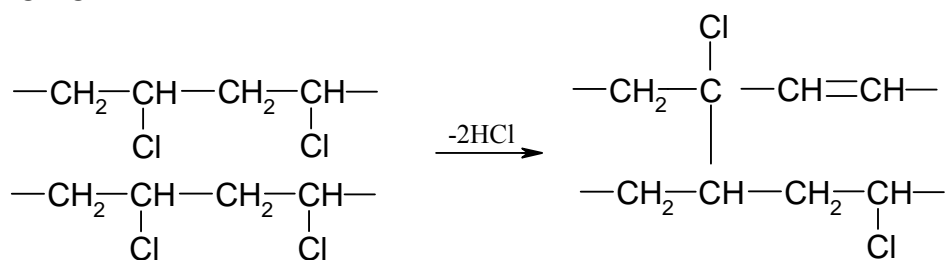
2/ Tính chất

a/ Độ hòa tan: polymer phân tử thấp với $n=300 - 500$ tương đối dễ tan trong axeton, kêtôn, este, xiclohexanol...Khi trọng lượng phân tử trung bình cao thì PVC rất khó hoà tan (1 – 10%) tan trong: dicloetan, clo benzen, diocxan, tetrahydrofuran.

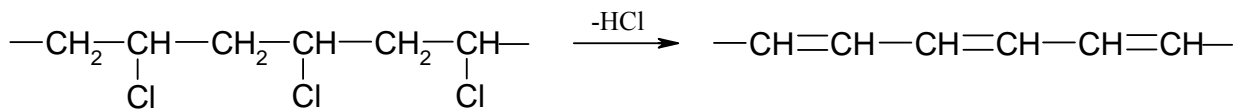
Ở điều kiện nguội PVC không tan trong các chất hoá dẻo nhưng ở nhiệt độ cao thì bị trương nở và có trường hợp lại tan. Polymer ở dạng nhũ tương có độ hoà tan kém hơn polymer huyền phù, polymer dung dịch.

b/ Tính chất nhiệt

Nhiệt độ chảy mềm của PVC cao hơn một ít so với nhiệt độ phân huỷ của nó. PVC không bền nhiệt, ngay ở 140°C đã bắt đầu phân huỷ chậm và ở 170°C thì nhanh hơn khi đó HCl bị tách ra làm biến màu sản phẩm và mất tính tan. Mất tính tan của PVC là do tạo ra liên kết ngang



Biến màu của PVC là do tạo ra liên kết đôi



Để ổn định nhiệt của PVC ta thêm chất ổn định vào theo 4 nhóm: hấp thụ khí HCl, chất trung hoà HCl, chất ngăn chặn tác dụng của O₂ và chất hấp thụ tia tử ngoại.

c/ Độ bền hoá học

PVC là một polymer bền hóa học cao làm các thùng chứa, ống dẫn hoá chất (axit, kiềm, muối...)

d/ Tính chất cơ học

- T_g = 78 – 80°C
- d = 1,38 – 1,4 (g/cm³)
- δ_k = 400 – 600 (KG/cm²)
- δ_u = 900 – 1200 (KG/cm²)
- δ_n = 800 – 1600 (KG/cm²)
- ε = 10 – 25%
- Độ bền va đập = 70 – 160 (KG/cm²)
- Độ bền nhiệt (Mactanh) = 65 – 70°C
- Nhiệt độ giòn = -10°C

+ Khả năng trộn lẫn với các chất khác

Với polymer: PVC trộn được với phenolformaldehyt, epoxy...

Với chất hoá dẻo: PVC trộn được với hầu hết chất hoá dẻo loại este phân tử thấp như: DOP, DBP, tricrezylphosphat...

3/ Ứng dụng

PVC cứng (không có chất hoá dẻo) làm tấm, ống dẫn, vật liệu cách điện

PVC mềm: ống dẫn mềm, bọc dây điện, màng mỏng, da giả

PHẦN II

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT MỘT SỐ POLYMER TRÙNG NGỪNG CHƯƠNG VII: SẢN XUẤT NHỰA PHENOL-FORMALDEHYT

I/ Nguyên liệu

1/ Các phenol

a/ Phenol C_6H_5OH

Phenol tồn tại ở dạng tinh thể hình kim, không màu và có mùi hắc đặc trưng. Để lâu trong không khí phenol có màu hồng, nếu có mặt đồng, sắt, amoniac thì phenol dễ biến màu nhanh hơn và chuyển sang màu nâu nhạt.

$$+ d (45^\circ C) = 1,0545 \text{ g/cm}^3$$

$$+ t_{nc} = 40,9^\circ C$$

$$+ t_s = 182,2^\circ C$$

Phenol là chất hút ẩm, ở nhiệt độ thường tan đến 27% trong nước tạo thành dung dịch đồng nhất. Phenol rất độc, gây bỏng da và kích thích niêm mạc. Nồng độ giới hạn cho phép trong không khí là 0,005 mg/l.

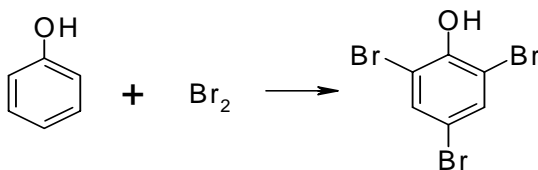
* Tính chất hoá học

Phản ứng tạo muối phenolat



Phản ứng thế S_E vì nhóm OH^- là nhóm thế loại một nên nó định hướng chủ yếu vào vị trí ortho hay para.

Phản ứng halogen hoá



* Điều chế phenol

Phương pháp đi từ than đá: khi cốc hoá than đá thu được nhựa than đá, sau đó chưng nhựa này ta được dầu nhẹ (hydrocacbon thơm), dầu trung (phenol, crezol, xylenol, naphtalen) và dầu nặng.

Phương pháp tổng hợp:

+ Phương pháp benzosunfonat: cho sunfo hoá benzen rồi trung hoà benzosunfonic axit bằng cách đun nóng chảy nó với kiềm, phân giải phenolat và chưng phenol.

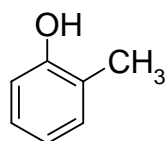
+ Phương pháp clobenzen: cho clo hóa benzen, sau đó cho clobenzen tác dụng với dung dịch NaOH 10% theo tỉ lệ 1 :1,25 với điều kiện phản ứng ở nhiệt độ 400°C.

+ Phương pháp Rasic: cho benzen tác dụng với HCl và không khí ở nhiệt độ 200 – 230°C với xúc tác là muối nhôm, sắt hoặc đồng. Tách clobenzen và thủy phân trong môi trường kiềm ở nhiệt độ 350°C với xúc tác là SiO_2 hay $Ca_3(PO_4)_2$. Sau đó rửa phenol bằng nước, tiến hành chưng cất cuối cùng thu được phenol.

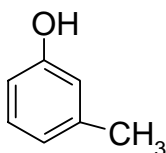
+ Phương pháp Cumen: điều chế izopropylbenzen khi có xúc tác, sau đó oxy hoá izopropylbenzen bằng oxi không khí có thêm chất nhũ hoá ở 85°C. Tiếp tục thủy phân sản phẩm vừa mới tạo ra bằng dung dịch H₂SO₄ 10% thành phenol và axeton. Sau đó dùng phương pháp chưng cất để tách phenol.

b/ Một số phenol khác

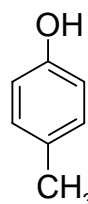
+ Crezol (CH₃C₆H₄OH)



o-crezol(35%)



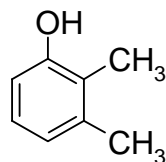
m-crezol(37-49%)



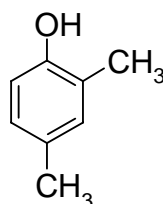
p-creso(25%)

+ Xilenol (CH₃)₂C₆H₃OH

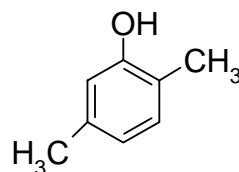
Được tách ra từ phần có nhiệt độ sôi cao nhất của dầu trung (210 – 25°C) có 6 đồng phân



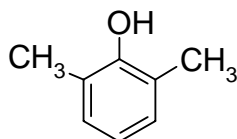
1,2,3 Xilenol



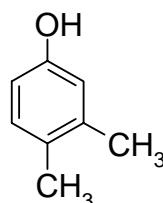
1,2,4 Xilenol



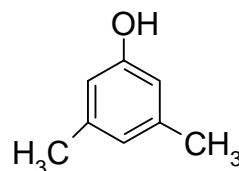
1,2,5 Xilenol



1,2,6 Xilenol

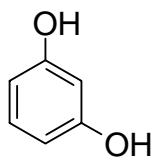


1,3,4 Xilenol



1,3,5 Xilenol

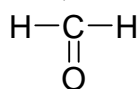
+ Rezorsin: C₆H₄(OH)₂



Rezorsin có 3 vị trí hoạt động rất mạnh hơn phenol

2/ Các andehyt

a/ Formaldehyt (andehyt formic) CH₂O



* Tính chất vật lý

Ở điều kiện thường formaldehyt là một chất khí không màu, có mùi hắc, gây kích thích niêm mạc.

$$+ d = 0,8153 \text{ g/cm}^3$$

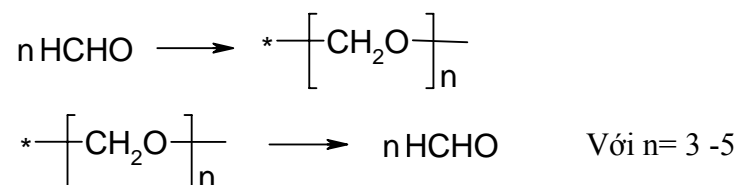
$$+ t_{nc} = -92^\circ\text{C}$$

$$+ t_s = -21^\circ\text{C}$$

Formaldehyt dùng chủ yếu ở dạng dung dịch nước gọi là formalin. Formalin chứa 33 – 40% thể tích formaldehyt tương ứng với 33 – 37% theo khối lượng.

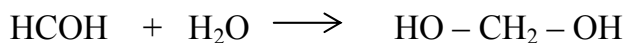
* Tính chất hoá học

Formaldehyt có khả năng tự trùng hợp ở nhiệt độ thấp tạo thành nhựa polyformaldehyt (parafooc) và khi đun nóng thì phân huỷ cho ra lại formaldehyt.

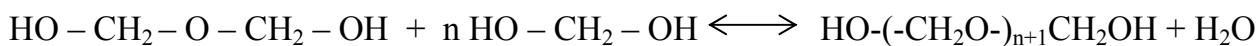
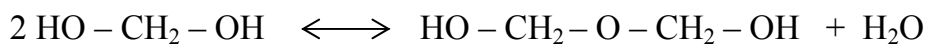


Parafooc là polymer vô định hình có màu trắng. Vì dễ trùng hợp ở nhiệt độ thường nên khi bảo quản ta cho vào 7 – 12% rượu metylic.

Formaldehyt dễ tan trong nước khi ở trong nước nó ở dạng hydrat hoá (metylenglycol)



Dạng hydrat hoá này dù ở bất cứ nồng độ nào cũng tạo ra polyoxymetylglycol

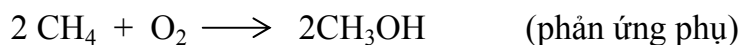


* Điều chế formaldehyt

Oxy hoá rượu metylic:

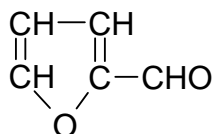


Phương pháp oxy hoá khí metan



b/ Các andehyt khác

Furfurol $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$



Urôtrôpin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

II/ Lý thuyết trùng ngưng phenol với formaldehyt

* Phân loại

Tùy thuộc vào xúc tác và tỷ lệ cấu tử mà chia nhựa PF ra làm 2 loại: nhựa novolac và nhựa rezolic.

Nhựa novolac: dùng xúc tác ion H^+ (các axit thường dùng là HCl, có khi dùng H_2SO_4) tỷ lệ $C_6H_5OH/CH_2O = 6/5$ hoặc $7/6$

Nhựa rezolic xúc tác là OH^- (hay dùng NaOH, NH_4OH , $Ba(OH)_2...$). Dùng xút làm xúc tác thì nhựa tạo ra tan trong nước thành hệ nhũ tương. Dùng NH_4OH làm xúc tác thì nhựa tạo ra không tan trong nước mà tan trong cồn. Tỷ lệ $C_6H_5OH/CH_2O = 5/6$ hoặc $6/7$.

* Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trùng ngưng

+ Cấu tạo hoá học của nguyên liệu

Cấu tạo khác nhau thì độ định chức khác nhau dẫn đến khả năng phản ứng khác nhau. Nhựa nhiệt rắn được điều chế từ các nguyên liệu chứa phenol có 3 vị trí hoạt động như phenol, m-crezol, 1,3,5-xylenol, và rezorsin. Còn các andehyt thì chỉ có formaldehyt và furfurol là tạo nhựa nhiệt rắn.

Nhựa nhiệt dẻo có thể điều chế từ nguyên liệu chứa các phenol có 2 vị trí hoạt động như octo và para-crezol; 1,2,3 hay 1,3,4-xylenol. Do chỉ có hai vị trí hoạt động tức là nhóm metyl không làm hoạt hoá các nguyên tử hydro bên cạnh nhân thơm nên không có khả năng tạo nhựa nhiệt rắn. Các nhóm hydroxyl của phenol không tham gia phản ứng đa tụ.

+ Tỷ lệ mol C_6H_5OH/CH_2O

Nếu tỷ lệ mol P:F = 1:1 thì chủ yếu tạo ra các octo và para monometylol phenol. Từ các rượu phenol này tiếp tục đa tụ tạo thành nhựa nhiệt dẻo.

Nếu tỷ lệ mol P:F = 1:2 hoặc cao hơn thì chủ yếu tạo ra các di và tri metylol phenol. Từ các rượu phenol này tiếp tục ngưng tụ tạo thành nhựa PF không nóng chảy, không hoà tan.

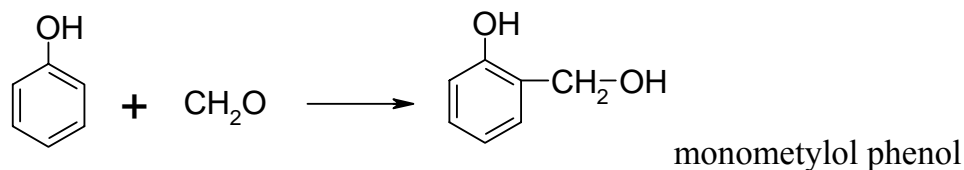
+ Độ pH của môi trường

pH < 7 thì các rượu phenol tạo thành không bền, nó nhanh chóng ngưng tụ với nhau hoặc với phenol để tạo nhựa nhiệt dẻo.

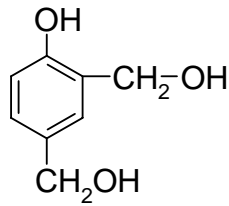
pH > 7 thì các rượu phenol tạo thành rất bền, các di, tri metylol tiếp tục trùng ngưng với nhau hoặc với phenol để tạo thành polymer nhiệt rắn.

* Nguyên tắc trùng ngưng

+ Novolac

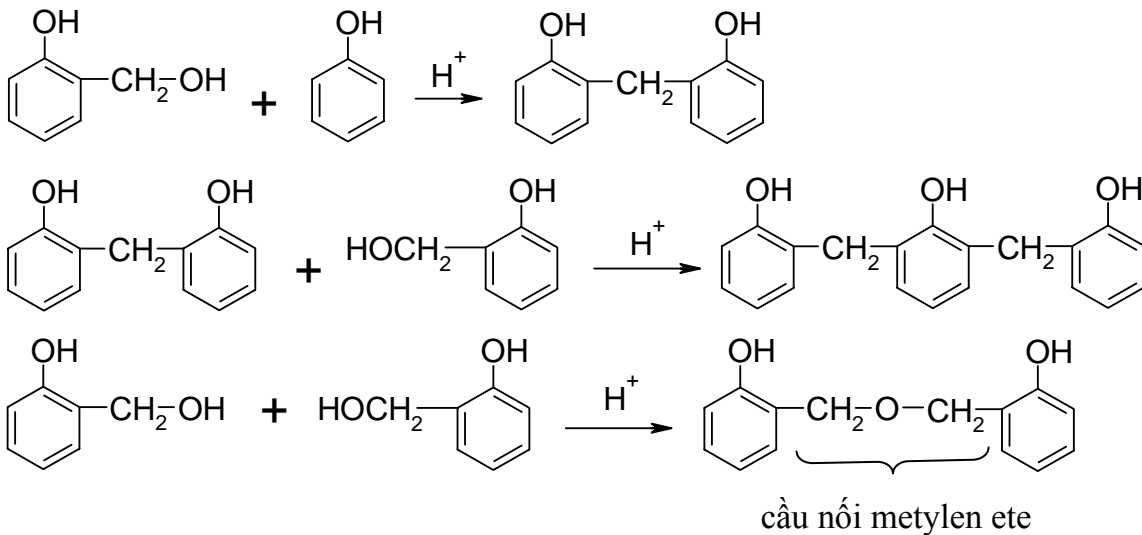


Rất ít dimethylol phenol được tạo:



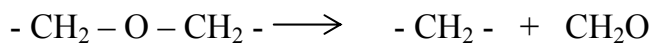
dimethylol phenol

Vì trong môi trường axit nên tốc độ phản ứng của nhóm metylol lớn. Phản ứng trùng ngưng tạo nhựa có thể được viết như sau:

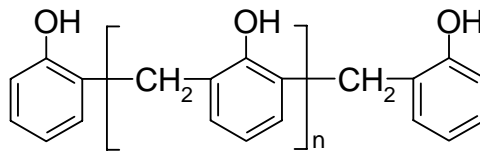


cầu nối metylen ete

Cầu nối metylen ete khi ép, gia công ở nhiệt độ cao thì bị phân huỷ tạo ra CH_2O .



Công thức tổng quát của nhựa Novolac:

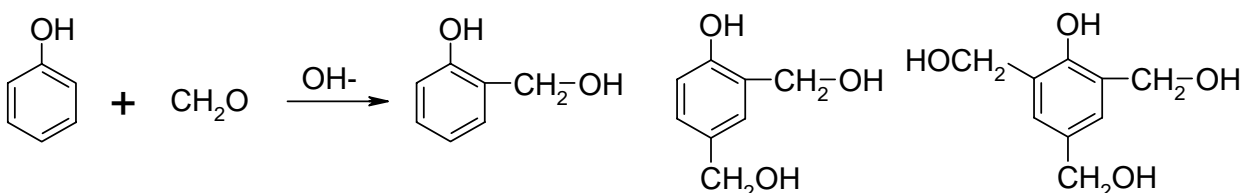


+ Rezolic

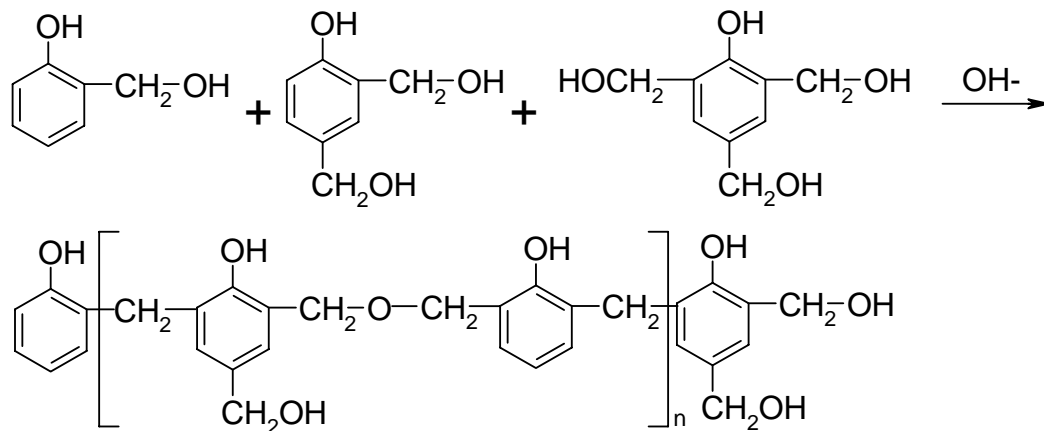
Xúc tác là OH^- (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH ...)

- NaOH là xúc tác mạnh, làm màu nhựa tối (nâu sẫm), tan được trong nước khó tách lớp tức là ở dạng nhũ tương trong nước.
- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cho nhựa màu sáng hơn
- NH_4OH là xúc tác yếu, nhựa có màu sáng và phân lớp mạnh

Phản ứng tạo nhựa



Trong môi trường OH^- thì các nhóm metylol có vận tốc phản ứng bé.



Nhựa rezolic có metylol tự do ở vị trí para của phenol nên có khả năng đóng rắn ở nhiệt độ thích hợp tạo thành mạng lưới không gian không nóng chảy, không hoà tan.

III/ Quy trình sản xuất nhựa phenol-formaldehyt

1/ Nhựa Novolac

Thành phần nguyên liệu

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	100 PKL
CH_2O	26,5 – 27,5 PKL
HCl (d= 1,19)	lần 1: đến pH = 1,6 – 2,3 lần 2: 0,056 PKL
Axit oleic:	1,5 – 2 PKL

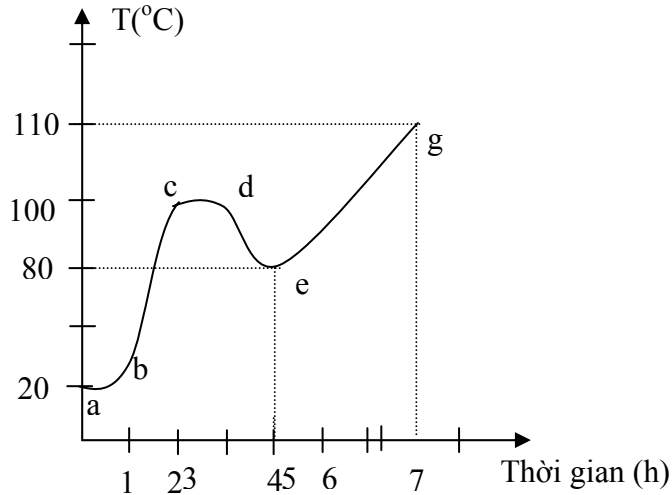
Cho hết formaldehyt ($\text{C}\%=37\%$) và phenol vào thiết bị phản ứng rồi khuấy đều, sau đó cho axit lần 1 vào trong lúc đó cánh khuấy vẫn hoạt động. Mục đích của việc cho axit lần 1 là để hạ độ pH của formaldehyt và đồng thời làm môi trường xúc tác. Tiến hành đun nóng đến nhiệt độ $80 - 85^\circ\text{C}$ phản ứng toả nhiệt nên nhiệt độ của hỗn hợp tự tăng lên $95 - 98^\circ\text{C}$, lúc này hỗn hợp bắt đầu sôi. Duy trì ở nhiệt độ này trong khoảng thời gian 30 phút. Tiến hành cho axit lần hai và giữ ở nhiệt độ sôi $t_s=98^\circ\text{C}$ trong thời gian 45 – 50phút, cũng trong thời gian này người ta lấy mẫu thử để xác định $d = 1,17 - 1,2 \text{ g/ml}$. Khi phản ứng kết thúc tiến hành sấy nhựa để tách loại nước và hàm lượng phenol tự do còn lại trong nhựa. Sấy trong môi trường chân không $p=350 - 410 \text{ mmHg}$ nhưng trước khi hút chân không phải tiến hành làm lạnh hỗn hợp nhựa xuống $75 - 78^\circ\text{C}$.

Sau khi sấy tính chất của nhựa phải đảm bảo các chỉ tiêu sau:

- Nhựa có màu vàng rom hoặc vàng hơi nâu
- Nhiệt độ nhỏ giọt : $95 - 105^\circ\text{C}$
- Độ nhớt dung dịch 50% trong rượu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $75 - 160\text{Cp}$
- Hàm lượng phenol tự do $< 9\%$

Trong quá trình sấy ở giai đoạn cuối dùng chung cất bằng hơi nước quá nhiệt nhằm mục đích giảm hàm lượng phenol tự do trong nhựa.

Biểu đồ tổng hợp nhựa



2/ Nhựa rezolic

Nhiệt độ ban đầu 75 – 80°C đun nóng trong thời gian 35 – 45 phút, phản ứng toả nhiệt nên tự nâng lên 95 – 98°C (có thể lên đến 100°C). Giữ ở nhiệt độ này trong khoảng thời gian 100 phút và độ nhớt đạt 150 – 250Cp. Nếu nhựa dùng ở dạng nhũ tương thì chỉ để lắng, tách bớt nước và đem đi xử dụng (tắm phụ gia dạng sợi, vải, giấy, hoặc dạng bột, làm keo dán...). Nếu dùng ở dạng rắn thì hạ thấp nhiệt độ sản phẩm xuống 70 – 80°C sau đó sấy chân không ở 300 mmHg, sấy đến khi đạt được độ nhớt 800 – 1000Cp đổ nhựa ra khuôn và để nguội.

Tính chất của nhựa sau khi sấy: màu hơi nâu, hàm lượng phenol tự do không quá 9%, vận tốc đóng rắn ở 150°C: 75 – 90 giây/1mm chiều dày sản phẩm

Nhựa rezolic thực tế có 3 trạng thái:

+ Nhựa rezol là nhựa chưa đóng rắn nó là một sản phẩm có phân tử thấp mạch thẳng và nhánh

+ Nhựa rezitol là nhựa bắt đầu đóng rắn nhưng có mật độ mạng lưới không gian ít, có thể hoà tan hoàn toàn trong một số dung môi như: xilohexanol, phenol, dioxan... với điều kiện nhiệt độ của các dung dịch đó >100°C, lúc này nổi ngang bị gãy

+ Nhựa rezit là nhựa đã đóng rắn hoàn toàn tạo thành polime có mạng lưới dày đặc, ở trạng thái không nóng chảy, không hoà tan trong bất kỳ dung môi nào. Mạng lưới không gian tạo ra do liên kết nhóm metylen và liên kết hydro .

c/ Sản xuất bột ép từ nhựa novolac

Thành phần nguyên liệu:

- Novolac 42,8 PKL
- Phụ gia bột gỗ lá kim (gỗ chắc, ít tạp chất, chứa nhiều xenlulo, không cần dùng xenlulo trực tiếp do sản phẩm bản thân có màu tối còn xenlulo có màu trắng) 43,6 PKL
- Chất đóng rắn (urotropin) 6,5 PKL

- Chất làm trơn, bóng (stearat Zn, Ca...) 0,7 PKL
- Chất trợ đông rắn (CaO, MgO...) 0,9 PKL
- Chất màu (chỉ là màu sẫm) 4 – 4,5 PKL

* Chuẩn bị nguyên liệu:

Nghiền mịn nhựa Novolac

Nghiền mịn và sàng bột gỗ (960 lỗ/1cm²)

* Tiến hành:

- Trộn 1 ít nhựa đã nghiền mịn với urotropin (mẻ nhỏ)
- Trộn 1 ít nhựa đã nghiền mịn với chất màu và các hoá chất khác
- Trộn nhựa và phụ gia (phụ gia được cho vào từ từ). Sau đó cho hỗn hợp chất đông rắn và hỗn hợp chất màu đã chuẩn bị ở trên vào. Đầu tiên trộn trong máy hai trục nằm ngang có cánh khuấy hình chữ Z, tiếp tục trộn trên máy cán nóng 2 trục có tỷ tốc ở nhiệt độ < 105°C hoặc trộn trong máy trục vít liên tục. Thời gian trộn trên máy cán 2 – 3,5 phút/mẻ, nếu trộn trong thời gian dài sẽ xảy ra phản ứng đông rắn hay bị chảy ra và dính vào trục. Sau đó làm nguội và đập, nghiền trên máy nghiền bi rồi sàng đóng bao.

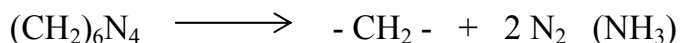
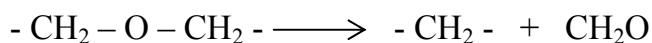
* Quá trình ép, gia công sản phẩm

Nhiệt độ ép 160 – 165°C phụ thuộc vào chiều dày sản phẩm. Áp suất ép 300 – 350 KG/cm². Khi ép có khí NH₃, N₂, H₂O, CH₂O thoát ra nên phải nâng chày ép lên 1,2 lần để tránh hiện tượng xuất hiện lỗ xốp do khí thoát ra trong quá trình ép. Thời gian ép 1,5 – 2 phút/1mm chiều dày sản phẩm.

Trong quá trình đóng rắn

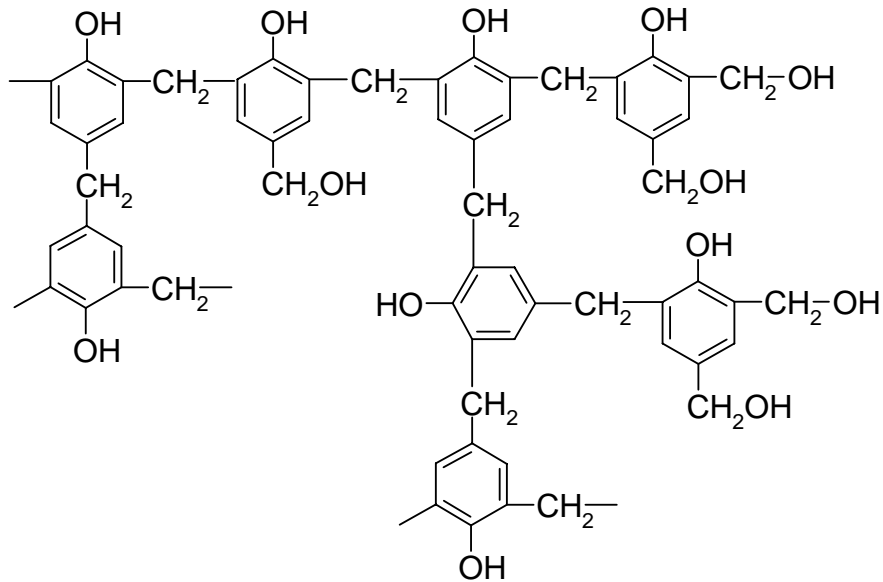
+ Phenol kết hợp với urotropin tạo nhựa novolac trước rồi sau đó tạo rezol -> rezitol -> rezit.

+ Nhựa novolac kết hợp với urotropin tạo rezol -> rezitol -> rezit

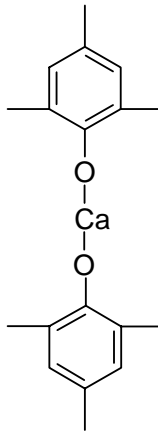


+ Nhựa đóng rắn có mạng lưới không gian tương đối dày đặc nên sản phẩm hơi giòn, vì vậy khi thêm phụ gia vào thì giảm được tính giòn của nhựa.

+ Khi quá trình đóng rắn kết thúc thì trong cấu tạo của nhựa vẫn còn một số nhóm CH₂OH tự do hay tại nhân phenol vẫn còn vị trí hoạt động.



+ CaO ngoài tác dụng trợ đông rắn còn tham gia vào quá trình phản ứng như:



* Tính chất của sản phẩm ép:

- + Khối lượng riêng $d = 1,25 - 1,4 \text{ g/cm}^3$
- + Giới hạn bền kéo $\delta_k = 400 - 600 \text{ KG/cm}^2$
- + Giới hạn bền nén $\delta_n = 1000 - 1600 \text{ KG/cm}^2$
- + Độ dẫn dài $\epsilon\% = 0,3 - 0,7\%$
- + Độ cứng Brinel $25 - 40 \text{ KG/mm}$
- + Độ hút nước tăng $0,2 - 0,6\%$

+ Độ bền hoá học: bền axit (trừ axit có tính oxi hóa mạnh), dung dịch muối và các hoá chất, không bền với kiềm (do có OH^- của phenol)

IV/ Tính chất, ứng dụng của nhựa phenol-formaldehyt

* Tính chất :

Nhựa rezolic là một hỗn hợp sản phẩm phân tử thẳng và nhánh, trọng lượng phân tử từ 400 ÷ 1000. Nhựa rezolic có tính ổn định cao, chứa ít phenol tự do, bền hóa học và cách điện cao .

Nhựa rezolic ở nhiệt độ thường vẫn mất tính chảy nhớt, nóng chảy và hòa tan, nghĩa là khi bảo quản tính chất của chúng thay đổi theo chiều hướng tạo thành polymer mạng lưới và rezolic chuyển dần sang trạng thái rezitol. Hàm lượng phenol tự do cao hoặc thấp còn phụ thuộc vào tỷ lệ của các cấu tử, đặc điểm và lượng xúc tác, chiều sâu ngưng tụ và thời gian sấy.

Nhựa rezolic rắn thường chứa 8 ÷ 12% phenol tự do, nhựa rezolic lỏng chứa 20 hoặc cao hơn. Lượng phenol tự do nhiều nó sẽ làm giảm tốc độ đóng rắn và tính chất cơ lý của sản phẩm. Nhưng có một số trường hợp cần chứa một ít phenol tự do trong nhựa vì nó làm cho nhựa dễ nóng chảy hơn và tạo màng sau khi đóng rắn có độ đàn hồi hơn.

Hàm lượng oxy trong nhựa rezolic (khi điều chế dùng xúc tác NaOH) có một số liên kết ete ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) vì khi đun nóng nhựa thì thấy có CH_2O tỏa ra. Trong trường hợp dùng xúc tác NH_4OH không có liên kết ete và đun nóng nhựa đến 200°C thì không thấy CH_2O tỏa ra.

Nhựa rezolic có thể hòa tan hoàn toàn trong nhiều dung môi như: xilohexanol, phenol, dioxan, butanol... nhưng với điều kiện là nhiệt độ sôi của dung môi đó trên 100°C lúc đó thì các nối ngang đều bị phá hủy.

Tốc độ tăng nhiệt độ ảnh hưởng đến độ hòa tan của rezolic. Nếu tăng nhiệt độ nhanh thì lúc đó nhựa chưa kịp trương trong dung môi, lượng nối ngang tăng lên và ngừng hẳn quá trình hòa tan nhựa. Nếu đun nóng lâu thì có thể làm rezolic tan hoàn toàn.

Nhựa rezolic bị đóng rắn (rezit) : trong giai đoạn rezit mạng lưới tham gia tạo ra không những chỉ do liên kết hóa học mà còn do liên kết lý học. Ở nhiệt độ cao liên kết lý học bị phá hủy do đó xuất hiện một ít tính đàn hồi, khi làm lạnh tính đàn hồi đó mất đi.

Trong những điều kiện xác định (ở nhiệt độ cao và đun nóng lâu) nếu dùng một lượng phenol thừa để xử lý rezit đã nghiền nhỏ thì nhựa này có thể biến thành nhựa novolac trong trường hợp này xảy ra hiện tượng đứt liên kết hóa học giữa các phân tử và tạo ra liên kết với phenol.

*Ứng dụng của nhựa rezolic:

Nhựa rezolic lỏng (không có nước) áp dụng rộng rãi để tẩm vải, sợi, dùng làm bột ép, dùng làm vật liệu ép tầng, keo dán và sơn.

+*Bột ép* :

Vật liệu ép dạng bột là hỗn hợp cấu tử phức tạp chủ yếu từ nhựa novolac và rezolic. Bột ép dùng làm dụng cụ kỹ thuật và sinh hoạt, dùng làm vật liệu cách điện, chịu tác dụng của dòng điện 20kV ở $t^{\circ} = 200^{\circ}\text{C}$.

+ *Vật liệu ép tầng:*

Tectolit là chất dẻo lớp, được dùng để chế tạo tà của những tấm vải có tấm nhựa rezolic, vải dùng có thể là vải thủy tinh, vải dệt chéo, vải tổng hợp.

Tính chất của Tectolit: Có độ bền nén, va đập cao nhưng kém bền nước, chịu xăng dầu tốt nên dùng trong công nghiệp chế tạo máy.

+ *Keo dán và sơn:*

Nhựa phenol - formaldehyt có ý nghĩa quan trọng dùng để sản xuất keo dán và sơn. Keo phenol - formaldehyt có độ bền mối nối cao, chịu ẩm và vi khuẩn nhưng có nhược điểm là màng dán giòn. Nhựa phenol - formaldehyt là loại nhựa tổng hợp dùng để sản xuất sơn. Ngoài nhựa và rượu còn thêm 5 ÷ 10% colophan vào sơn.

Sơn dầu cao cấp điều chế từ nhựa 100%. Sơn dầu Copan là loại sơn được điều chế từ Copan trộn với dầu lanh ở nhiệt độ cao từ 230 ÷ 280 $^{\circ}\text{C}$. Sơn từ nhựa rezolic tan tốt trong cồn. Ngoài ra nhựa rezolic còn dùng làm chất dẻo bột.

CHƯƠNG VIII:

SẢN XUẤT NHỰA URE-FORMALDEHYT

I/ Nguyên liệu

1/ Ure $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

$$d = 1,335 \text{ g/cm}^3$$

$$t_{nc} = 132,7^\circ\text{C}$$

+ Cấu trúc tinh thể hình kim dài không màu hoặc hình lăng kính trắng. Ure hoà tan tốt trong nước, trong rượu và trong amoniac lỏng, nhưng hoà tan ít trong este và không tan trong cloroform. Ure có đặc tính kiềm yếu và khi đốt nóng dung dịch nước của ure đến 80°C tạo ra muối amon của axit cacbamat NH_3COOH , khi đốt cao hơn 130°C ure bị phân huỷ thành CO_2 và NH_3 .

+ Điều chế: NH_3 tác dụng với CO_2 tạo thành cacbamat amon, sau đó tách nước từ cacbamat rắn hoặc dạng chảy lỏng bằng cách đun nóng đến nhiệt độ $135 - 150^\circ\text{C}$ và áp suất $55 - 60\text{atm}$ trong autoclave



2/ Formaldehyt (CH_2O) phản trước

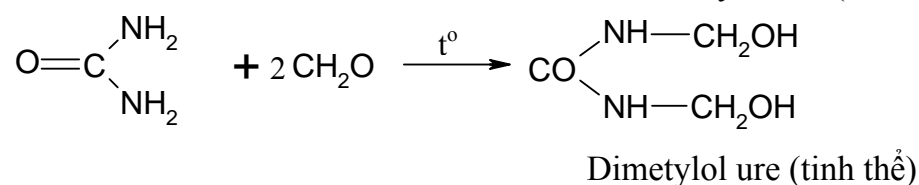
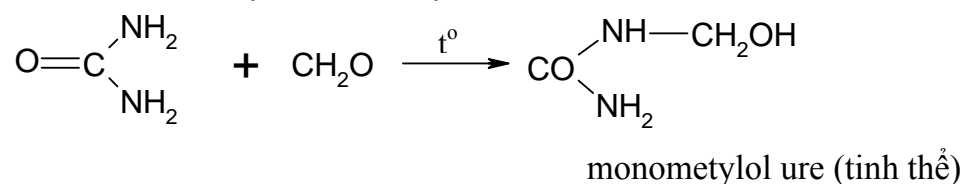
II/ Lý thuyết trùng ngưng ure với formaldehyt và cấu tạo của nhựa

1/ Quá trình tạo ra các sản phẩm ban đầu

Nhiều ý kiến cho rằng mono và dimetylol ure là những sản phẩm đầu tiên của phản ứng ure với formaldehyt. Phụ thuộc vào các điều kiện sau:

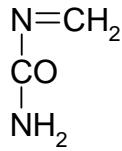
- + Tỷ lệ xác định giữa ure và formaldehyt
- + Môi trường trung tính hoặc kiềm yếu
- + Nhiệt độ phản ứng thấp

Trong môi trường kiềm yếu $\text{pH} = 7,5 - 8$ và tỷ lệ ure : formaldehyt = $1 : 1,6 - 2$ thì ban đầu tạo ra monometylol và dimetylol ure.

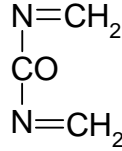


Monometylol ure có nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = 111 - 113^\circ\text{C}$, còn dimetylol ure khoảng $121 - 122^\circ\text{C}$, chúng tan tốt trong nước, trong rượu metylic, etylic, không tan trong ete.

Trong môi trường axit $\text{pH} = 1 - 5$ với tỉ lệ ure:formaldehyt = $1 : 2$ hoặc $1 : 1$ thì tạo ra sản phẩm vô định hình không trong suốt, không tan.



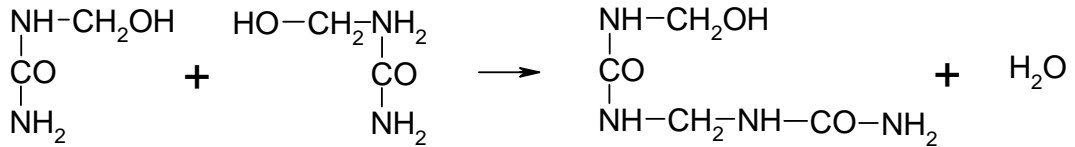
monometylen ure



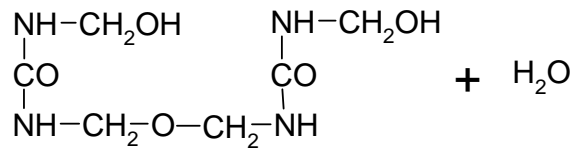
dimetylen ure

2/ Quá trình tạo nhựa và cấu tạo của nhựa ure-formaldehyt

Từ monometylol ure tạo ra nhựa mạch thẳng quá trình xảy ra theo từng bậc



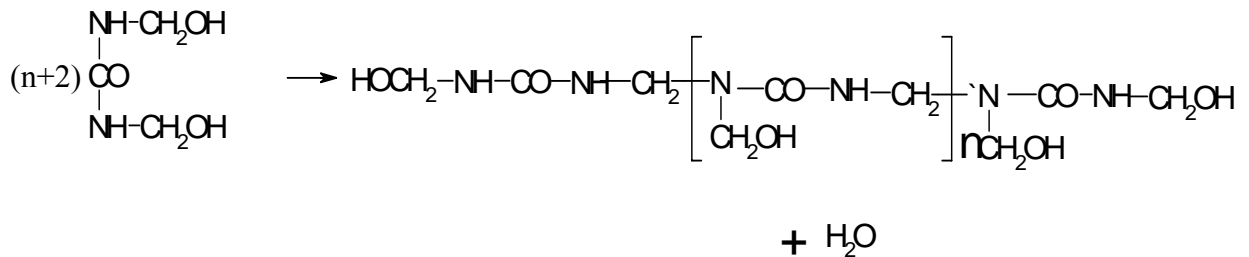
Hoặc



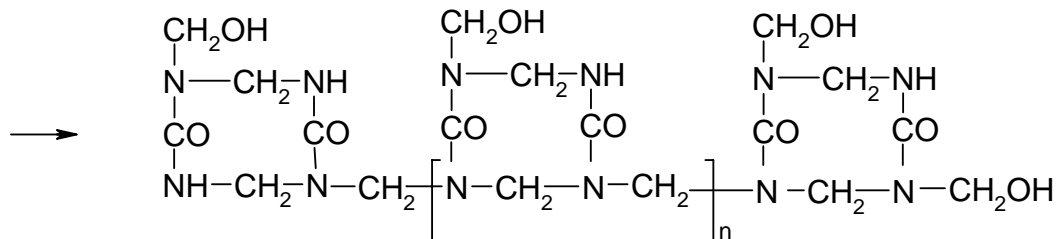
Tổng quát:



Từ dimetylol ure có thể tạo ra nhựa mạch thẳng và vòng



Hoặc:



3/ Quá trình đóng rắn

Đóng rắn nhựa UF chỉ xảy ra trong trường hợp nhựa chứa các nhóm metylol tự do. Lượng nhóm metylol trong nhựa càng lớn nếu lượng CH_2O lấy dùng cho phản ứng càng nhiều. Nhiệt độ và xúc tác có ảnh hưởng đến tốc độ đóng rắn của nhựa.

Chất xúc tác đóng rắn nhựa ure-formaldehyt là các axit hữu cơ (axit oxalic, axit ôleic, axit formic....) axit vô cơ (HCl , H_3PO_4 ...) một số muối (clorua amôn, clorua kẽm...).

III/ Sản xuất nhựa ure-formaldehyt

Tỷ lệ ure/formaldehyt = 1/1,6 – 2, pH = 7,5 – 8 (dùng dung dịch xút nồng độ C%=10% để trung hoà). Cho axit oxalic hoặc axit formic ở cuối quá trình 0,01 – 0,02 phần so với ure

Thứ tự cho vào: cho formaldehyt vào thiết bị phản ứng rồi dùng dung dịch NaOH 10% để khống chế pH=7,5 – 8 sau đó cho ure vào tiến hành khuấy trộn. Nhiệt độ ban đầu của phản ứng 40 – 50°C, trong giai đoạn này tạo dẫn xuất mono nên không nâng nhiệt cao, duy trì ở nhiệt độ này trong vòng 30 – 45 phút. Sau đó tăng nhiệt độ lên 80 – 85°C trong thời gian 20 phút và bảo đảm pH không thay đổi.

Làm nguội xuống 60 – 65°C, cho thêm dung dịch axit oxalic nồng độ 10 – 15% vào nhằm mục đích tạo nhựa phân tử lớn hơn và xúc tác đóng rắn. Tổng thời gian phản ứng 4 – 5 giờ/1 mẻ.

* Sản xuất bột ép ure-formaldehyt

Thành phần:

- + Nhựa (dung dịch keo trong nước): 45 PKL
- + Sunfit-xenlulo: 55 PKL
- + Chất làm trơn: 0,8% so với nhựa
- + Chất xúc tác đóng rắn (các muối có tính axit như $ZnCl_2$, NH_4Cl hoặc muối sunfua axit...)
- + Chất màu (màu sáng)

Quá trình phối trộn tương tự như quá trình chuẩn bị bột ép phenol-formaldehyt nhưng phải chú ý nhiệt độ và thời gian. Tiến hành sấy ở nhiệt độ thấp và trong môi trường chân không. Sử dụng máy nghiền bi phía ngoài máy phải có bộ phận làm lạnh bằng nước.

* Điều kiện ép:

Áp suất ép: 250 – 280 KG/cm²

Nhiệt độ ép: 135 – 145°C

Thời gian ép: 70 – 110 giây/1mm chiều dày sản phẩm

Trong quá trình đóng rắn có tạo ra nước

Nhận xét: Mạng lưới không gian thưa, còn một lượng nhỏ nhóm CH_2OH- và $-NH_2$ tự do.

+ Nhựa bột ép ure-formaldehyt

Độ bền nhiệt cao nhưng kém bền với nước đặc biệt là nước nóng

Khối lượng riêng $d = 1,35 – 1,45$ g/cm³

$\delta_{kéo} = 350 – 500$ KG/cm²

$\delta_{nén} = 1200 – 1500$ KG/cm²

$\delta_u = 600 – 900$ KG/cm²

Độ bền nhiệt (Martens) 100 – 120°C

Độ hút ẩm (ở 25°C, thời gian 3 ngày đêm) 1 – 1,5%

IV/ Tính chất và ứng dụng của ure-formaldehyt.

Nhựa ure được ứng dụng rộng rãi để sản xuất vật liệu ép, chất dẻo lớp, chất dẻo bột, keo dán, màng phủ...

- Vật phẩm từ bột ép ure formaldehyt dùng để làm các dụng cụ điện (chập đèn, công tắc, cầu dao...), chi tiết máy điện thoại, vỏ máy thu thanh, hàng tiêu dùng (chậu, cốc áo, ván ép...). Đun nóng nhanh thì vật phẩm từ nhựa ure formaldehyt chịu ở nhiệt độ 100 – 118°C, nếu đun lâu thì chịu được nhiệt độ dưới 75°C.

- Chất dẻo lớp dùng để làm bàn, trang hoàng phòng, buồng lái máy bay, tàu thủy, toa tàu hỏa, dụng cụ âm nhạc...

- Chất dẻo bột mipo là loại vật liệu nhẹ cách nhiệt, cách âm chủ yếu đi từ nhựa ure formaldehyt. Ưu điểm cơ bản của mipo là nhẹ, độ dẫn nhiệt không lớn vào không cháy nếu thêm photphat amon vào. Mipo có đặc điểm rất quý là hấp thụ âm thanh mạnh, đặc biệt từ tần số trung bình đến cao nên dùng nó để truyền âm rất tốt khi xây dựng nhà hát, rạp chiếu bóng...

- Keo từ ure formaldehyt được sử dụng nhiều trong công nghiệp sản xuất ván ép, có khi dùng để làm keo dán sành sứ, kim loại

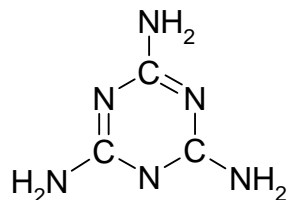
- Nhựa ure formaldehyt không tan trong rượu và dầu, sau khi đóng rắn thì độ ổn định trong dung dịch kém và độ chịu nước không đảm bảo. Do tính ưa nước của nhựa nên màng nhựa tạo ra dễ bị mờ và nứt đồng thời không đạt độ dẻo cần thiết. Vì vậy muốn sử dụng nhựa ure formaldehyt để làm sơn thì phải biến tính nhựa.

CHƯƠNG IX: SẢN XUẤT NHỰA MELAMIN-FORMALDEHYT

I/ Nguyên liệu:

1/ Melamin: (2,4,6 triamino-1,3,5 triazin)

Ở dạng tinh thể melamin là bột tinh thể màu trắng, có tính kiềm yếu nhưng mạnh hơn ure, tan trong amoniac lỏng và dung dịch NaOH, KOH, tan kém trong nước và dung môi hữu cơ. Melamin có công thức cấu tạo được biểu diễn như sau:



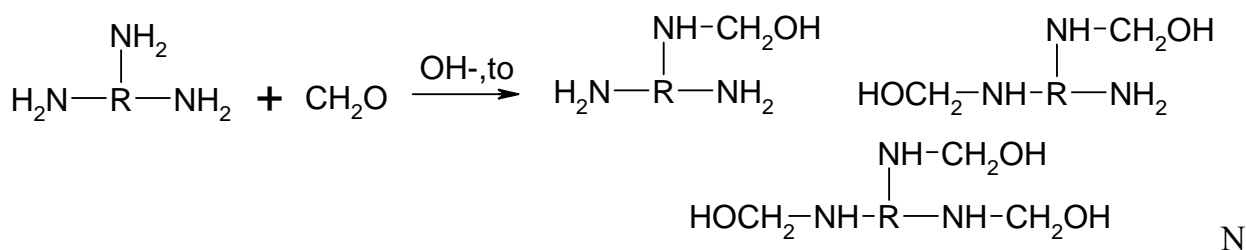
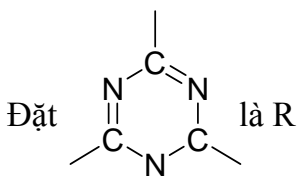
2/ Formaldehyt: xem phần trước

II/ Lý thuyết đa tụ melamin với formaldehyt

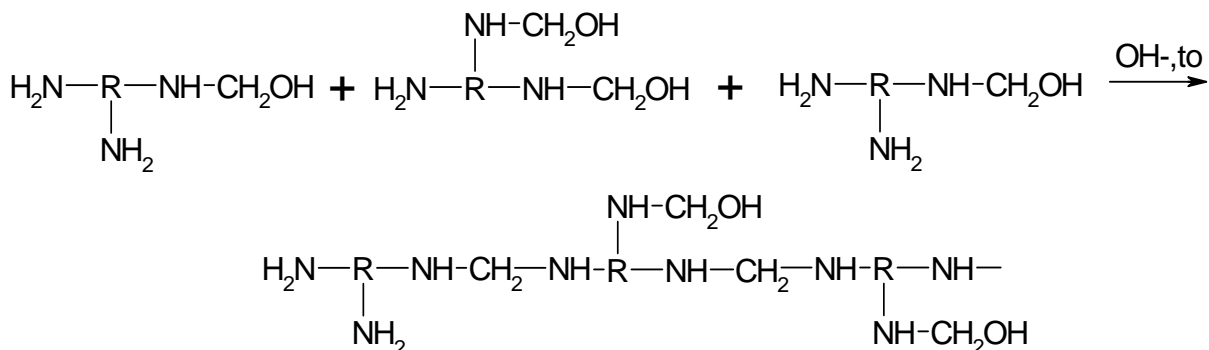
Thông thường thì tỉ lệ giữa melamin và formaldehyt là: $1/2,8 \div 1/3$ được dùng để làm bột ép, còn nếu $1/3 \div 1/4$ dùng để làm sơn.

Điều kiện phản ứng: phản ứng thực hiện trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu pH = 7,5 ÷ 8 và nhiệt độ từ 90 ÷ 98°C.

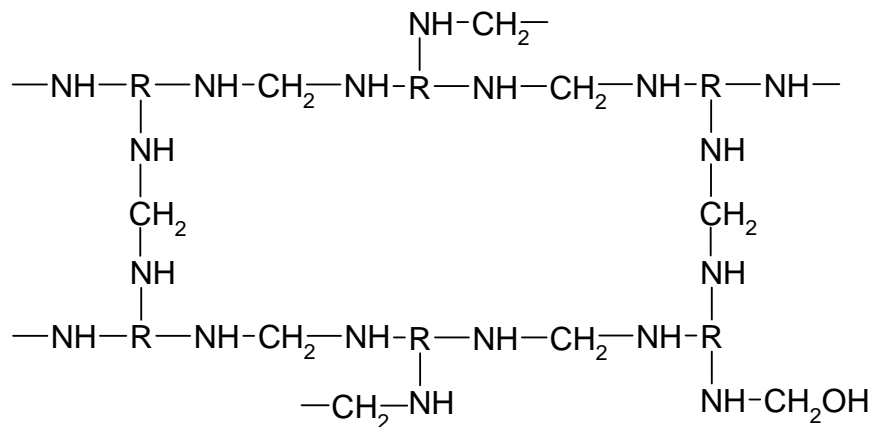
Cơ chế phản ứng: tương tự như ure-formaldehyt hay phenol-formaldehyt ban đầu tạo ra các dẫn xuất metylol melamin sau đó các dẫn xuất này liên kết lại với nhau để tạo ra sản phẩm nhựa melamin-formaldehyt.



ều tiếp tục đun nóng mạnh hơn thì tạo ra:



Những nhóm $-CH_2OH$ tự do và $-NH_2$ tự do có khả năng tham gia phản ứng tiếp tục thực hiện quá trình đóng rắn để tạo thành mạng lưới không gian dày đặc trong môi trường axit và nhiệt độ $130 \div 150^\circ C$.



Do melamin có nhiều nhóm định chức hơn nên trong nhựa có nhiều nối ngang. Vì vậy nhựa melamin-formaldehyt có độ chịu nước, chịu nhiệt, độ cứng và bóng hơn so với nhựa ure-formaldehyt.

III/ Sản xuất nhựa melamin-formaldehyt

Cho formaldehyt vào thiết bị phản ứng, điều chỉnh pH cho đến khi $pH = 7,5 \div 8$. Sau đó ta cho melamin vào đồng thời tiến hành khuấy trộn, lúc này ta thu được hỗn hợp huyền phù đồng nhất. Tiến hành gia nhiệt đến nhiệt độ $75 \div 80^\circ C$ do phản ứng tỏa nhiệt nên hỗn hợp sẽ tự nâng lên $90 \div 98^\circ C$. Giữ ở nhiệt độ này trong khoảng thời gian $40 \div 60$ phút ta thu được nhựa nhũ tương trong nước.

Khi muốn tách nước thì hạ nhiệt độ xuống và nước sẽ tách thành lớp ở phía trên hỗn hợp còn lại vẫn là nhũ tương nhưng độ nhớt cao hơn.

* Quá trình sản xuất bột ép tương tự như PF và UF

Tính chất của bột ép:

- + Khối lượng riêng $d = 1,45 - 1,55 \text{ g/cm}^3$
- + Giới hạn bền kéo $\delta_k \geq 620 - 750 \text{ KG/cm}^2$
- + Giới hạn bền nén $\delta_u \geq 650 \text{ KG/cm}^2$
- + Độ hút ẩm (3 ngày đêm ở $25^\circ C$) = $0,1 - 0,15\%$
- + Độ bền nhiệt (Martens) $> 120^\circ C$

IV/ Tính chất và ứng dụng của nhựa melamin-formaldehyt

Cũng như nhựa ure formaldehyt, nhựa melamin formaldehyt dùng để sản xuất bột ép, chất dẻo tấm, keo dán...

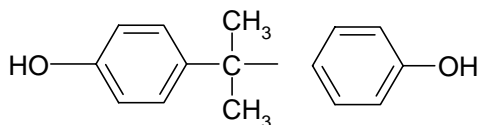
- Vật liệu ép được sản xuất không những từ nhựa melamin formaldehyt mà còn từ nhựa melamin ure formaldehyt. Để điều chế nhựa có độ đàn hồi cao ta thêm vào các polymer khác như: polyamid, phenol formaldehyt, polyvinyl butyral...

- Nhựa tấm melamin đặc biệt là nhựa tấm từ vải thủy tinh và vải thủy tinh có giá trị rất lớn về mặt kỹ thuật vì nó rất bền. Nhựa tấm melamin từ vải xenlulo và giấy dùng để sản xuất vật liệu trang hoàng (bọc tường nhà, làm mặt bàn ghế...), vật liệu xây dựng.
- Keo từ nhựa melamin formaldehyt được dùng nhiều trong ngành gỗ. So với môi dán từ nhựa ure formaldehyt thì môi dán từ nhựa melamin formaldehyt có khả năng chịu nước sôi trong thời gian dài và giá thành cũng đắt hơn keo ure formaldehyt.
- Nhựa melamin formaldehyt không biến tính thì không trộn với các cấu tử khác trong sơn được. Để nó có thể tan vào trong các dung môi hữu cơ và trộn tốt với các loại nhựa khác thì phải biến tính nhựa. Khác với nhựa ure formaldehyt biến tính nhựa này có độ bền nước và bền khí quyển cao, trộn tốt với nhựa polyester, màng sơn chịu tác dụng của các chất ăn mòn, chịu nhiệt và bền màu, tính chất điện môi tốt. Sơn là sản phẩm trộn dung dịch nhựa đã ete hoá với dung dịch nhựa polyester trong dầu thầu dầu và sau khi sấy ở 120°C thì màng sơn có độ bền cao và bóng

CHƯƠNG X: SẢN XUẤT NHỰA EPOXY

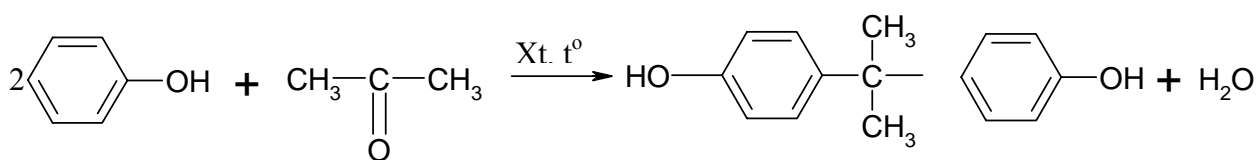
I/ Nguyên liệu:

1/ Difenylnonpropan (hay 4,4- dioxy aiphenyl propan hay tên thương mại là bisphenol-A, dian)



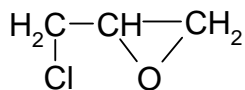
Điều chế:

-Bisphenol-A điều chế bằng cách cho phenol tác dụng với axeton trong môi trường axit mạnh ở nhiệt độ 40-50°C. Axit thường dùng là H₂SO₄, HCl. Thời gian phản ứng khoảng 15-20h.



-Bisphenol-A có T_{nc} = 155°C, cấu trúc tinh thể màu trắng có thể làm bỏng da, không tan trong nước.

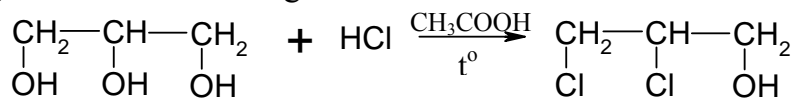
2> Epiclohidrin.



Điều chế:

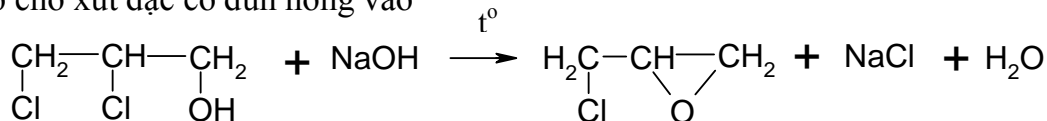
-Đi từ glyxeryl

Đầu tiên cho hai khí HCl tác dụng với glyxerin ở nhiệt độ 110-115°C trong môi trường axit đặc có đun nóng.



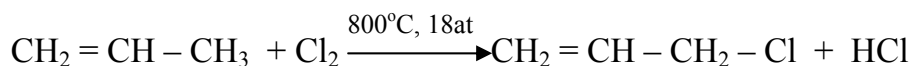
Diclohydrin glyxeryl

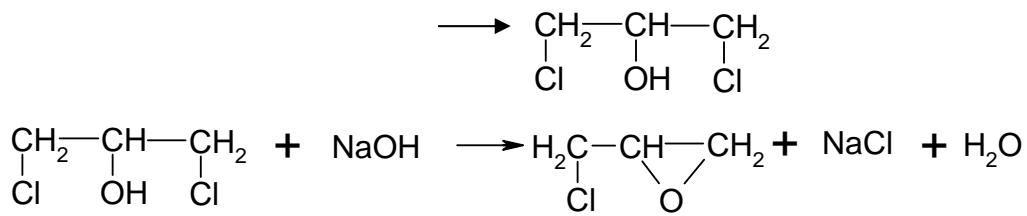
Sau đó cho xút đặc có đun nóng vào



-Đi từ propylene:

Clo hoá propylen ở áp suất 18 kg/cm² và nhiệt độ 800°C để tạo ra clorua allil, sau đó cho clohydrin tác dụng lên nối đôi và cuối cùng dùng kiềm khử HCl của điclohydrin tạo ra êpiclohydrin.



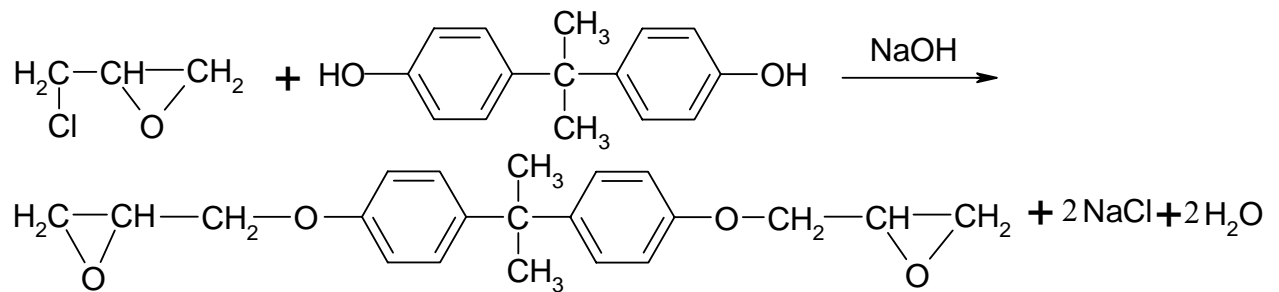


Epichlorhydrin là một chất lỏng không màu, không tan trong nước nhưng tan trong các dung môi hữu cơ (C₆H₆, xeton,...). Nhiệt độ sôi t_s=118°C, d₂₀^oC (g/cm³) = 1,175-1,180.

II/ Lý thuyết tạo nhựa epoxy:

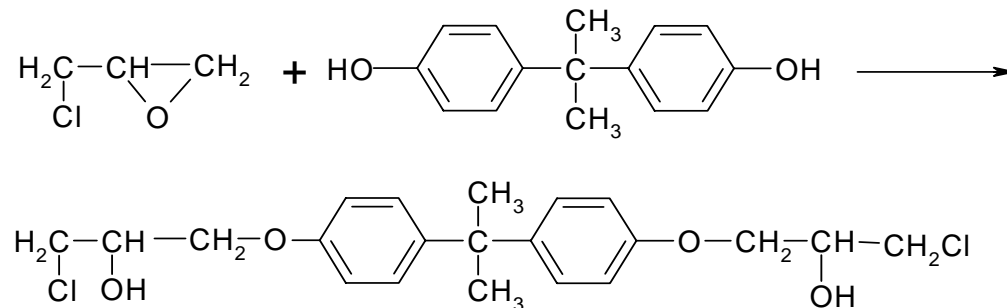
1> Phản ứng đa tụ nhựa epoxy

Nếu thừa epichlorhydrin thì có thể thu được ête diglyxit dioxi difenyl propan. phản ứng xảy ra trong môi trường NaOH:

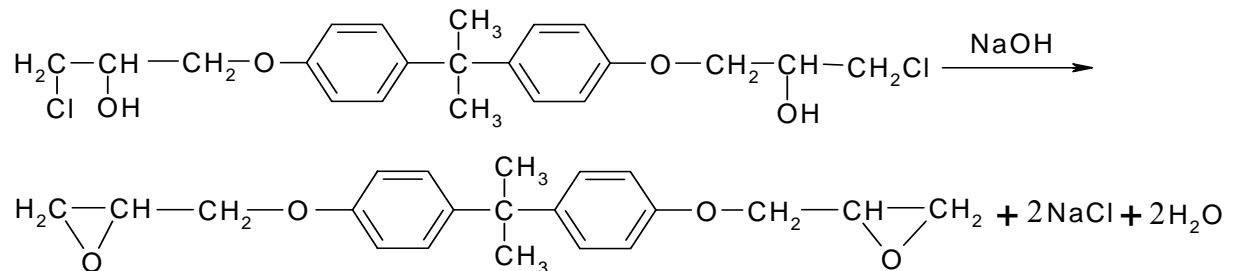


Cơ chế:

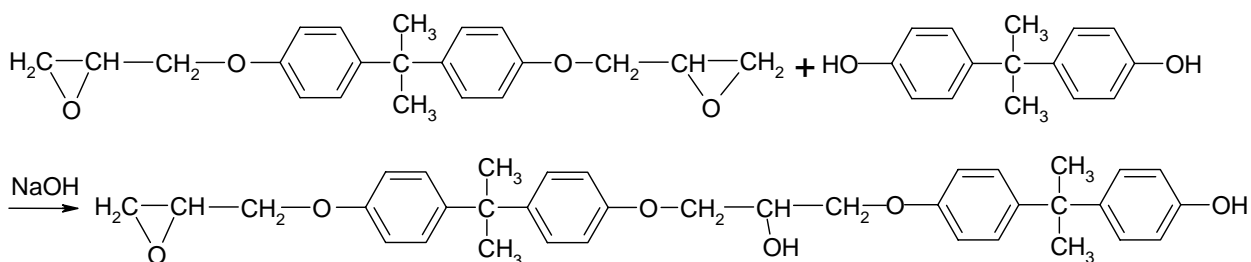
+Epichlorhydrin theo nhóm epoxy tác dụng với hydro của dioxydifenyl propan:



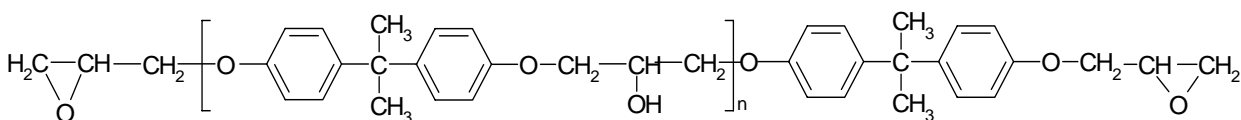
+Tạo ra nhóm epoxy mới do đứt HCl:



+Các sản phẩm ban đầu tiếp tục ngưng tụ với dioxydifenyl propan:



Công thức tổng quát:



Ta thấy nhựa epoxy ở trạng thái không đóng rắn là những mạch polyete dài, trong đó nhóm hydroxyl tự do nằm cách nhau một khoảng cách tương đối xa. Hai đầu mạch là nhóm epoxy. Nhóm epoxy và hydroxyl có khả năng phản ứng với nhiều chất và phụ thuộc vào độ định chức của các chức đó mà có thể thu được hoặc nhựa nhiệt dẻo biến tính hoặc nhựa đóng rắn không nóng chảy và không tan.

Quá trình xảy ra chịu ảnh hưởng của tỉ lệ cấu tử:

Tỉ lệ mol E/D	Tỉ lệ mol NaOH/E	M _p	Đương lượng epoxy	Nhiệt độ mềm, °C
2	1,1	451	314	43
1,4	1,3	791	592	84
1,25	1,3	1133	862	100
1,2	1,3	1420	1176	112

Tỉ lệ E/D càng thấp thì KLPT càng cao, đương lượng epoxy cũng tăng, nhiệt độ mềm tăng. Cho xút từ từ, 2-3 lần bởi vì -Cl có thể bị thủy phân trong môi trường kiềm tạo thành -OH làm biến đổi nguyên liệu ban đầu.

III/ Cơ chế đóng rắn nhựa epoxy

1/ Đóng rắn bằng amin

-Thông thường người ta dùng di hoặc tri hoặc polyamin, không dùng monoamin vì sẽ không tạo mạng lưới không gian.

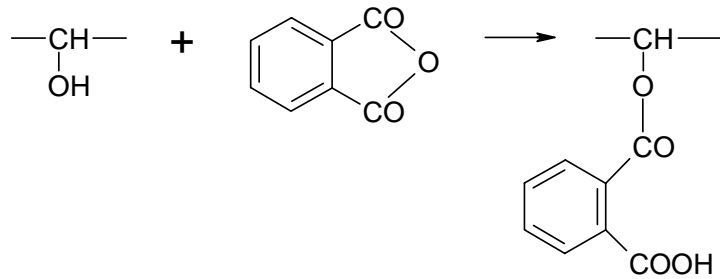
-Các chất đóng rắn thường dùng nhất là: etylen diamin (đóng rắn nguội hoặc dưới 60°C), dietylen diamin, dietylen triamin (đóng rắn ở nhiệt độ cao), trietylen triamin có tác dụng gần giống với polyamin.

-Phản ứng đóng rắn:

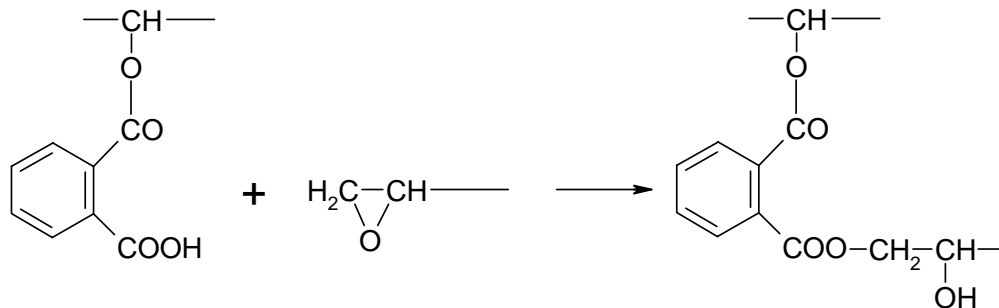
Ví dụ: anhidric phtalic

Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ cao từ 180-220°C và qua các giai đoạn sau:

Trước tiên:



Sau đó:



2/ Đóng rắn bằng những chất đóng rắn khác

-Ngoài hai chất đóng rắn trên ta còn dùng các hợp chất có hai hay nhiều nhóm định chức để đóng rắn nhựa epoxy như: nhựa phenol-formaldehyl, polyamine (-NH-CO-) , ure(melamin)-formaldehyl.

-Đóng rắn bằng hai chất đóng rắn trên thì nhựa sau đóng rắn có nhiều vòng thơm trong mạch, có độ cứng làm tăng độ bền cơ học, bền nhiệt , trong nhựa có liên kết ete, este làm cho mạch mềm, trong nhựa có nhóm OH tự do tạo nên bám dính tốt, trong nhựa có số liên kết ngang không nhiều (không quá thừa như UF) làm mạch không quá cứng.

Do đó nhựa epoxy vừa bền nhiệt , bền cơ học, bám dính tốt với hầu hết các vật liệu khác.

IV/ Sản xuất nhựa epoxy

1/ Sản xuất nhựa epoxy phân tử thấp:(M=370-600 đvC)

Sản xuất tạo ra có hai loại : ED-5: tối đa 500 đvC;

ED-6: tối đa 600 đvC hoặc tăng ít

Tỉ lệ mol: Dian – 1

Epi – 2

NaOH – 2 (dung dịch 15%)

Đầu tiên ở nhiệt độ thường cho epichlorhidrin vào TB phản ứng, rồi cho dian vào khuấy đều với số vòng 300 vòng/phút, tạo huyền phù đồng nhất. Sau đó cho 65% lượng NaOH vào, đun nóng 60-65°C, giữ trong một giờ. Chop tiếp 22% lượng NaOH vào nâng nhiệt độ lên 65-70°C giữ trong 2 giờ . Cuối cùng cho hết 13% lượng NaOH còn lại , nâng nhiệt độ lên 70-75°C giữ trong 45 phút.

Đến đây quá trình điều chế nhựa epoxy xem như kết thúc. Tiến hành rửa nhựa mục đích là tách hết muối NaCl và NaOH dư (nếu có), rửa từ 3-5 lần bằng nước nóng 50-60°C. Nếu chỉ rửa bằng nước nóng thì nhựa không tan trong nước do đó NaCl và NaOH ở phía trong nhựa không tan ra hết. Có thể kết hợp rửa bằng nước nóng và toluen. Rửa bằng khuấy trộn cho nhựa tan trong toluen tạo ra nhớt thấp. Muối và NaOH dư nổi lên trên được hút ra.

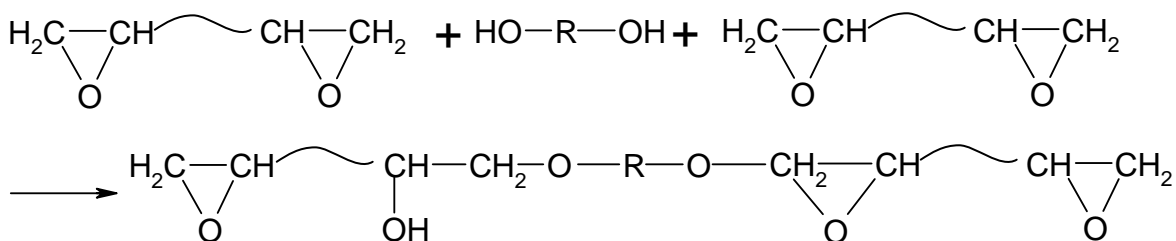
Có thể tách NaCl và NaOH dư bằng cách sau:

-Chung tách nước (trước khi chung phải cho toluen vào và khuấy đều để nhựa tan trong toluen). Sấy ở nhiệt độ cao 75-85°C và áp suất chân không (600-650mmHg). Hỗn hợp đẳng phí toluen và H₂O bốc lên được làm lạnh sẽ phân lớp, nước được tách ra và toluen quay trở lại thiết bị. Khi nước được tách gần hết thì muối trong nhựa bắt đầu kết tinh. Ta tiến hành lọc nhựa dưới lưới lọc kích thước lỗ nhỏ.

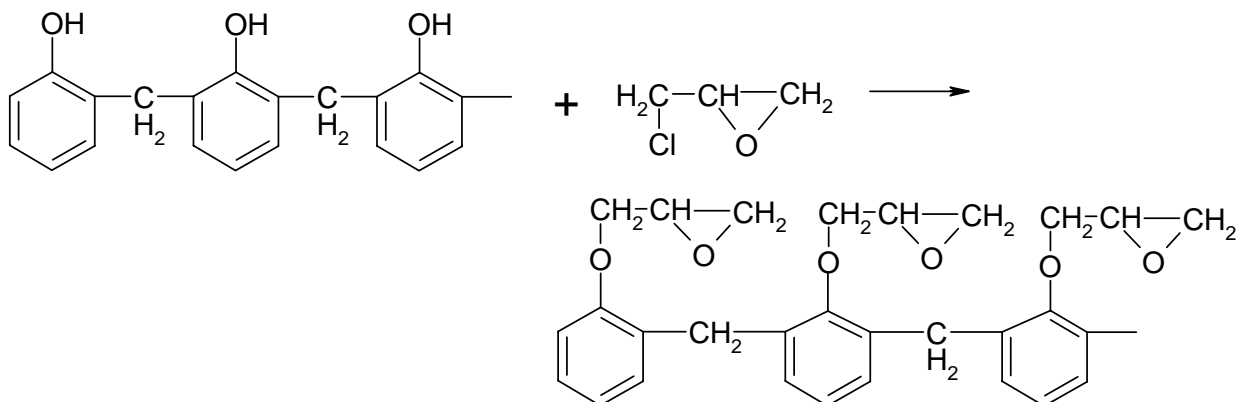
-Sau đó tiến hành chưng cất toluene ở áp suất chân không và nhiệt độ (nhiệt độ sôi của toluen 112°C) áp suất <= 600 mmHg và nhiệt độ 75-85°C. Đến khi chưng cất hết toluen, tiến hành lọc với lưới có kích thước lỗ lớn hơn và có đun nóng (40-45°C)

2/ Sản xuất nhựa epoxy phân tử cao (M=1500-3500)

Điều chế bằng cách làm nóng chảy nhựa phân tử thấp với dian ở nhiệt độ 200°C trong 1,5 – 2 giờ, với cách này thì nhựa phân tử thấp phải sạch vì vậy không tạo ra sản phẩm phụ nào và không cần rửa nhựa. Trọng lượng phân tử trung bình của polymer tạo ra phụ thuộc vào tỉ lệ dian.



3/ Nhựa polyepoxy



V/ Tính chất và ứng dụng

1> Tính chất:

Tính chất	ED-6			ED-5	
	30% anhydric maleic	65% polyetylen polyamin	7% hexametylen diamin	10% polyetylen polyamin	40% anhydric maleic
$\delta_{u\acute{o}n}$ [KG/cm ²]	1000	1000	750	--	--
$\delta_{va\ \acute{d}ap}$ [KG.cm/cm ²]	8,65	7,1	7,0	--	--
Độ bền nhiệt (Martens)	≥100	≥100	≥100	≥100	≥100
Độ hút ẩm (7 ngày đêm, t ^o phòng)	0,04 ÷ 0,05%				

2> Ứng dụng:

- Sơn, vecni, keo dán

- Làm vật liệu compozit (với sợi vải thủy tinh , sợi cacbon)

- Trộn với nhiều polymer khác để làm vật liệu ép (với PVC, phenolformaldehyt...)

CHƯƠNG XI: SẢN XUẤT NHỰA POLYESTE

I/ Phân loại nhựa:

Cách 1:

+ PE_s no: là PE_s điều chế từ axit và rượu đa chức no

+ PE_s không no: là PE_s điều chế từ hoặc axit hoặc rượu đa chức không no

Cách 2:

+ PE_s nhiệt dẻo: thu được từ axit và rượu 2 chức

+ PE nhiệt rắn: thu được từ hoặc axit hoặc rượu 3 chức trở lên (thường là rượu 3 chức)

II/ Nguyên liệu

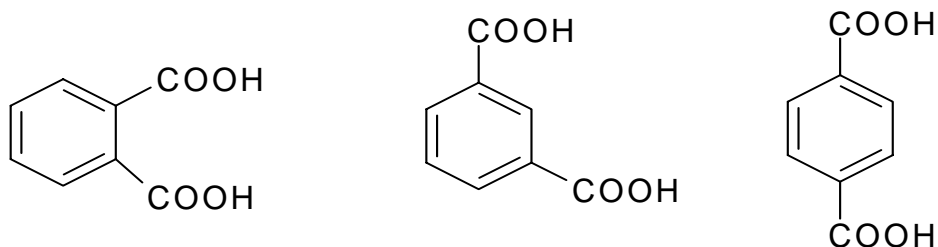
1/ Các rượu:

Tên	Nhiệt độ sôi (°C)	Nhiệt độ đông đặc (°C)	d ₂₀ (g/ml)
Etylen glycol (EG)	197,5	-13	1,1155
Dietylen glycol (DEG)	245,8	-8	1,1184
1,2-propylen glycol (PG)	187,4	--	1,0381
Glyxeryl	290	17,9	1,2638
Pentaeritric	--	260	--
Rượu alylic (C ₂ H ₃ -CH ₂ OH)	96,7	-129	0,845

2/ Các axit:

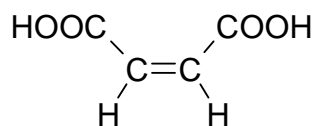
Dùng axit 2 chức hoặc anhydric của axit 2 chức

- Axit phtalic (izophtalic, metaphtalic, terephtalic)

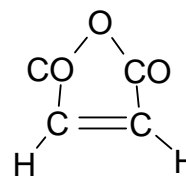


Nhưng chỉ có anhydricphtalic từ axit izophtalic

- Axit maleic



anhydric maleic



Đồng phân trans gọi là axit fumaric

- HOOC-(CH₂)-COOH n = 2: axit succinic

n = 3: axit glytalic

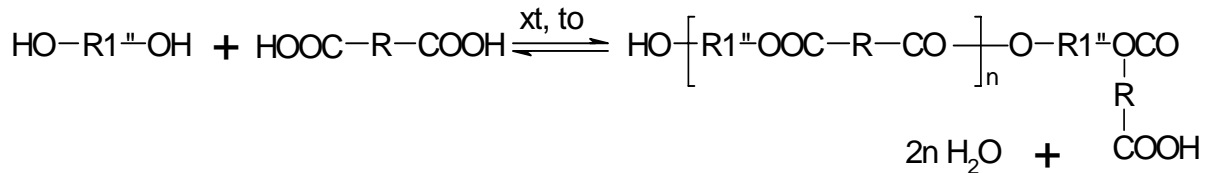
n = 4: axit adipic

n = 7: axit azelaic

n = 8: axit xebacic

III/ Lý thuyết tạo nhựa polyeste

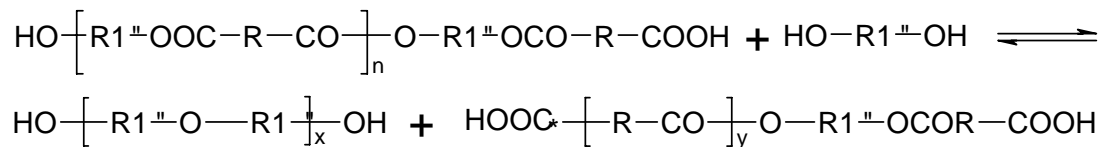
Điểm đặc biệt của quá trình polyeste hoá là phản ứng cân bằng và thuận nghịch. Nhưng do hằng số cân bằng không lớn nên phản ứng phụ thuộc nhiều vào điều kiện chuyển dịch cân bằng về phía tạo ra polymer



Muốn chuyển dịch cân bằng về phía phải thì tách nước và dùng xúc tác có tính hút nước.

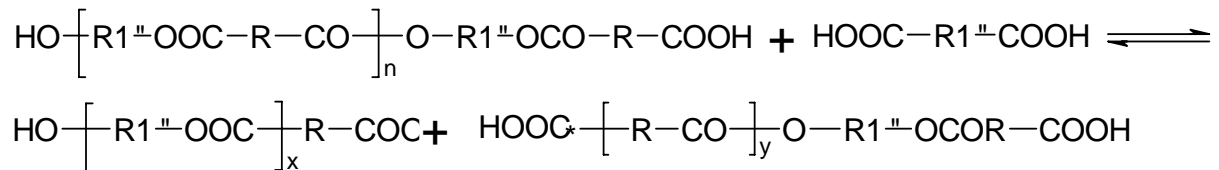
Các phản ứng phụ:

+ Rượu phân:



Phản ứng rượu phân do tác dụng của rượu đến este, đứt mạch tại este tạo một cầu nối ete và một axit đa chức.

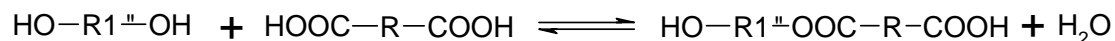
+ Axit phân:



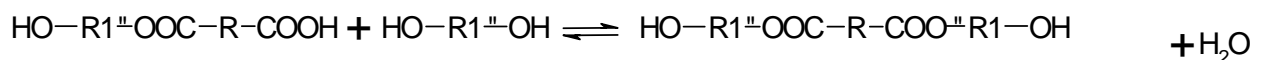
Do phản ứng thuận nghịch và có phản ứng phụ nên trọng lượng phân tử trung bình không cao thường nhỏ hơn 30.000

Quá trình tạo polyeste xảy ra theo từng bậc

Xt, 98 – 110°C



monoeste



Vận tốc phản ứng và tính chất của polyeste phụ thuộc vào cấu tạo hoá học của các nguyên liệu:

+ Nếu rượu 2 chức và axit 2 chức thì tạo polyeste nhiệt dẻo

+ Nếu rượu 3 chức trở lên và axit 2 chức thì tạo polyeste nhiệt rắn

+ Rượu bậc 2 và bậc 3 khó phản ứng hơn rượu bậc 1 (tức là vận tốc phản ứng bé hơn rượu bậc 1)

+ Độ cứng của polyeste (của màng sơn)

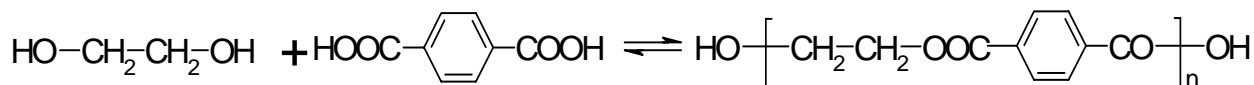
- Theo thứ tự giảm dần của axit

Axit maleic > phtaleic > adipic > xebacis > limonic

- Theo thứ tự giảm dần của rượu

Pentaeritric > glyxerin > EG > DEG

+ Các polyeste mạch thẳng có độ kết tinh cao do đó có thể kéo sợi



PET có độ cứng lớn, không dùng kéo sợi mà làm vỏ chai nước do ở nhiệt độ thường thì trong suốt, còn khi đun nóng thì có màu đục.

Nếu dùng axit metaphtalic thì tạo ra PE_s có độ kết tinh thấp

+ Nếu thay axit fumaric bằng axit xebacis mạch thẳng thì độ kết tinh tăng. Nếu thay EG bằng DEG thì độ kết tinh giảm do DEG có liên kết -O-

+ Vận tốc phản ứng và trọng lượng phân tử trung bình phụ thuộc vào cấu tạo và đương lượng chức của nguyên liệu ban đầu.

IV/ Sản xuất nhựa polyeste

Trước đây người ta dùng phương pháp 1 giai đoạn tức là đun nóng hỗn hợp ở nhiệt độ cao. Ưu điểm là tổng thời gian phản ứng giảm còn nhược điểm là tổn thất nguyên liệu nhiều (nhất là các anhydric và axit thẳng hoa). Vì vậy phương pháp này ít sử dụng.

Phương pháp 2 giai đoạn:

+ Giai đoạn đầu: đun nóng hỗn hợp ở nhiệt độ thấp 98 – 120°C phần lớn là tạo ra các monoeste, giữ thời gian thích hợp

+ Giai đoạn sau: nâng nhiệt lên đến 260 – 280°C và giữ ở nhiệt độ này đến khi C_A còn 1 – 25 thì ngừng phản ứng. Cuối cùng làm lạnh đến nhiệt độ 150 – 180°C, nếu dùng polyeste lỏng thì đem đóng thùng còn nếu dùng polyeste rắn thì rót ra bằng tải kim loại, làm nguội, đem đập, nghiền, sàng.

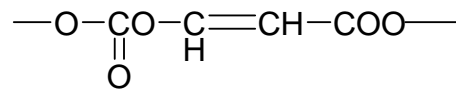
C_A: số mg KOH phản ứng để trung hoà các axit tự do trong polyeste.

Để giảm C_A thì phải đun nóng và phải dùng hơi của hỗn hợp diphenyl mới tạo được nhiệt độ cao. Ở giai đoạn đầu để có nhiệt độ thấp thì dùng hơi ở áp suất nhỏ. Hỗn hợp hơi bay lên chủ yếu là rượu, ngoài ra có anhydric hoặc axit do rượu kéo theo và nước. Ở thiết bị phân ly: rượu, anhydric và nước phân thành hai lớp; nước ở trên, rượu và anhydric ở dưới. Rượu và anhydric ngưng tụ cho quay trở lại thiết bị phản ứng còn nước tách ra ngoài.

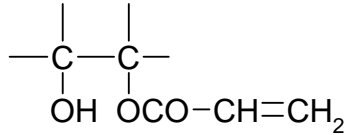
* Polyeste không no (PE_sKN) chủ yếu đi từ axit không no, rượu phần lớn là rượu no 2 chức.

a/ Phân loại

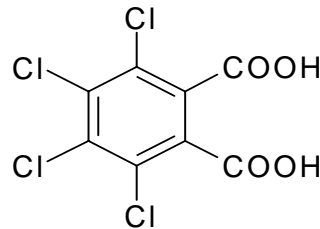
- PE_sKN loại maleat



- PE_sKN loại acrylat
- PE_sKN loại thường (EG + AP + AM)



- PE_sKN loại dẻo: thay một phần AP bằng axit 2 chức mạch thẳng hoặc thay một phần EG bằng glycol mạch dài (DEG, DPG)
- PE_sKN bền môi trường: thêm chất ổn định quang (như benzophenol hoặc thay một phần styren bằng MMA)
- PE_sKN bền hoá học: dùng nguyên liệu có vòng thơm (thay một phần EG bằng bisphenol-A)
- PE_sKN bền nhiệt: thay một phần AP bằng dẫn xuất halogen của axit 2 chức (axit tetraclophtalic hoặc axit tetrabromphtalic)

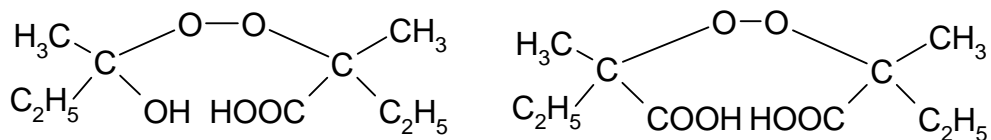


- PE_sKN loại thường: EG-AP-EG-AM-EG-AP...

b/ Ứng dụng chính của PE_sKN

Làm vật liệu composite

- + Nhựa nền (chất liên kết)
- + Phụ gia (các loại sợi, vải...)
- + Chất đóng rắn (styren, MMA) dùng 20 – 30 PKL so với PE_sKN
- + Chất khởi đầu (đối với PE_sKN-styren): MEKP



Làm vật liệu composite có thể dùng tay, máy, chân không. Khi làm vật liệu composite thì chất nền (hay chất liên kết) là nhựa trộn với phụ gia. Chất nền giúp tạo hỗn hợp với phụ gia thành môi trường liên tục. Khi tác dụng lực (nếu chỉ có nhựa thì dòn, nếu chỉ có phụ gia thì rời rạc vì thế lực phân bố không đều) lên môi trường liên tục thì lực phân bố đều nên khả năng chịu lực tốt.

Sợi thủy tinh dùng làm vật liệu composite đã được xử lý chất liên kết bề mặt. Nếu sợi không xử lý thì sợi và nhựa không bám dính tốt vì sợi là hợp chất vô cơ và nhựa là hợp chất hữu cơ độ bám dính với nhau kém.

Chất liên diện: RMX

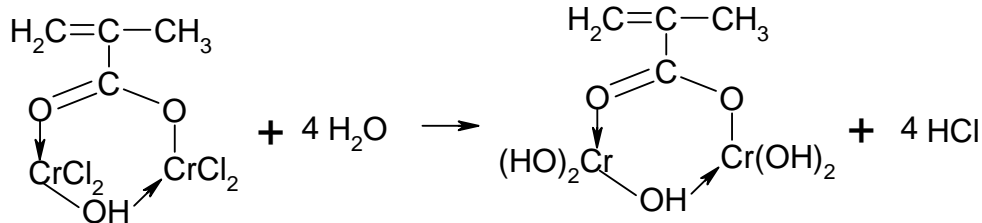
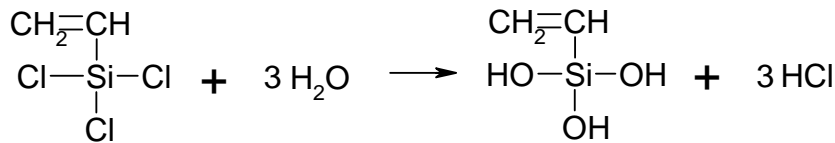
R: gốc hydrocarbon không no liên kết với nối đôi của nhựa hoặc với chất đóng rắn (styren)

X: halogen hoặc ete bị thủy phân tạo liên kết -OH (liên kết với sợi)

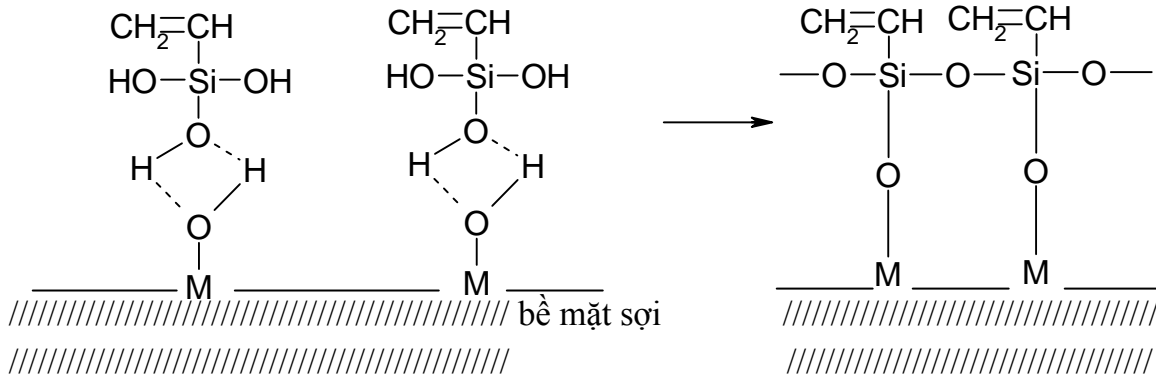
M: Si, Cr

Sự liên kết giữa nhựa nền và phụ gia xảy ra

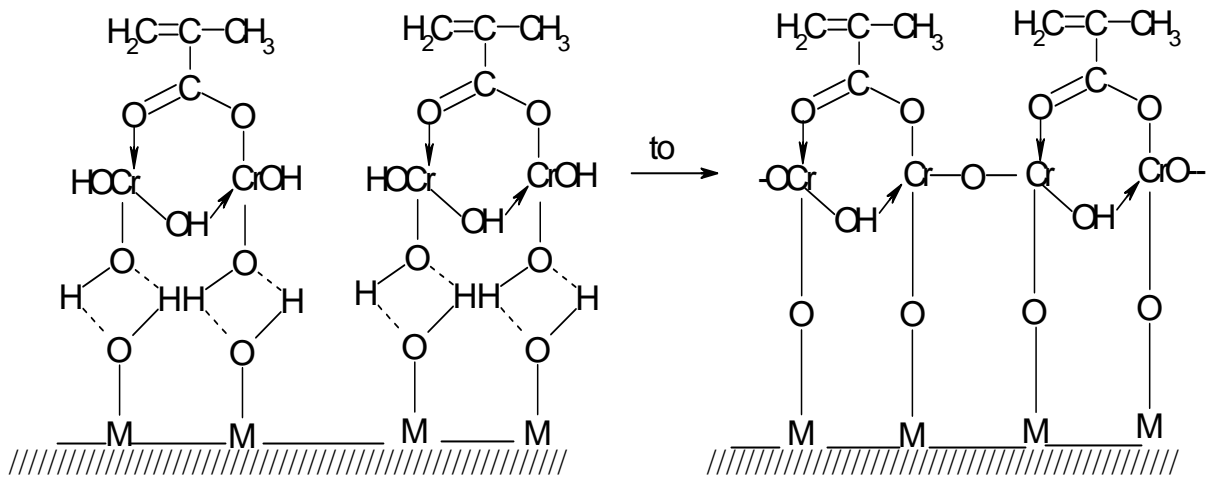
+ Giai đoạn 1: thủy phân



+ Giai đoạn 2: tạo liên kết



Nối đôi sẽ tham gia trùng hợp với hydrocarbon không no của nhựa hoặc styrene. Sợi được xử lý bền hơn sợi thường rất nhiều 20 – 30 lần.



V/ Tính chất, ứng dụng

Tính chất của nhựa polyeste không no phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu ban đầu và điều kiện tổng hợp. Ở trạng thái không đóng rắn nhựa có thể có độ nhớt thấp, trung bình hoặc cao. Ở trạng thái đóng rắn các polyeste này là vật liệu rắn, trong suốt hoặc không trong suốt. Vật liệu trong suốt cho ánh sáng đi qua đến 92% khi tiếp xúc với ánh sáng có bước sóng ngắn thì nhựa sẽ bị vàng.

Polyeste đóng rắn bền axit, dung dịch muối axit và trung tính, các dung môi có cực, nhưng không bền kiềm, kêtôn, anilin, CS₂...

Nhược điểm của polyeste không no là độ co ngót lớn, chịu nhiệt không cao, độ bền va đập không đạt...

Polyeste không no được dùng phổ biến để sản xuất chất kết dính (phụ gia cho xi măng), màng phủ, vật liệu composite, vật liệu ép và chất dẻo thủy tinh...

CHƯƠNG XII: SẢN XUẤT NHỰA POLYAMID, POLYURETAN, POLYCACBONAT, SILICON

I/Nhựa polyamid

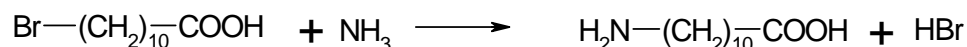
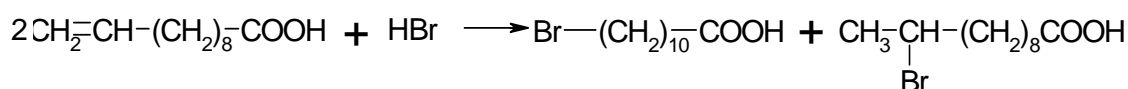
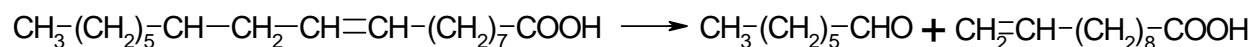
1/ Nguyên liệu

a/ Caprolactam

Caprolactam tinh khiết sôi ở 262,5°C hoặc ở 120°C (10mmHg) nóng chảy ở nhiệt độ 68,5 ÷ 69°C, dễ hòa tan trong nước và trong đa số dung môi.

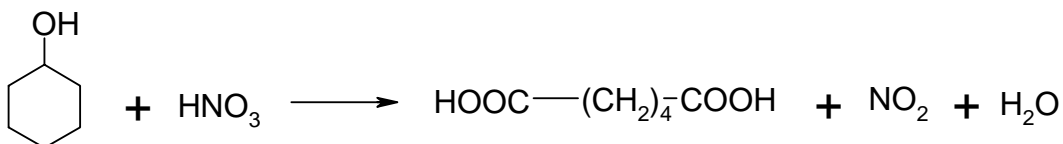
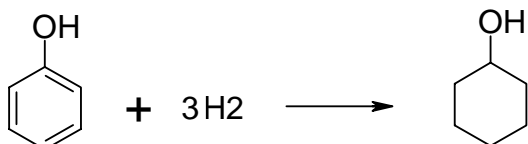
b/ Axit 11-aminoundecanic

Axit 11-aminoundecanic nóng chảy ở 188 ÷ 190°C. Phản ứng điều chế nó từ axit rixinolic như sau:



c/ Axit adipic

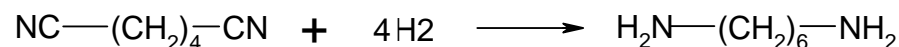
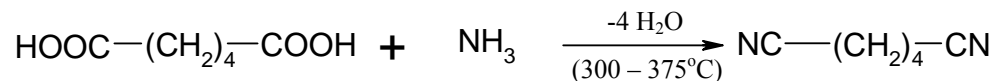
Có thể điều chế axit này từ các sản phẩm hóa học khác nhau: phenol, furfurool, xiclohexan, axetylen, andehyt... Tổng hợp axit adipic từ phenol tiến hành qua các giai đoạn:



Nhiệt độ nóng chảy của axit adipic là 151°C

d/ Hexametylen diamin

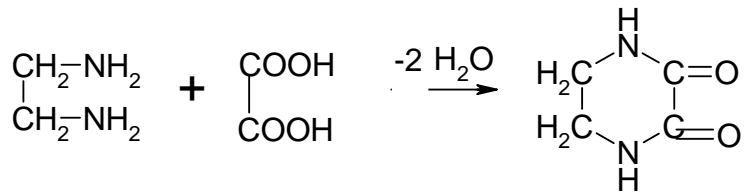
Được tổng hợp từ axit adipic, nhiệt độ sôi ở 14mmHg là 90 ÷ 92°C



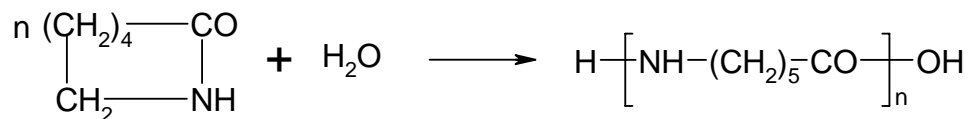
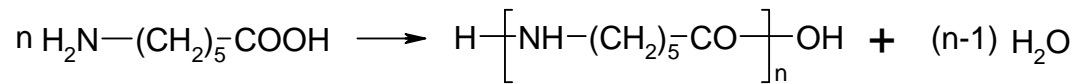
2/ Lý thuyết tạo thành nhựa polyamid

Phụ thuộc vào nguyên liệu ban đầu mà nhóm amid trong polyamid có thể định hướng theo các chiều khác nhau

+ Polyamid được tạo ra từ axit đa chức (≥2) và amin 2 chức:

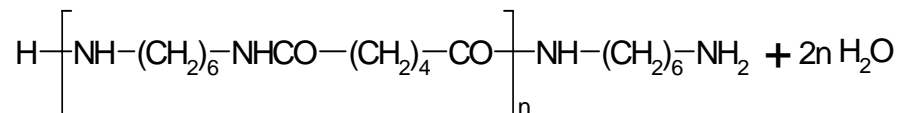
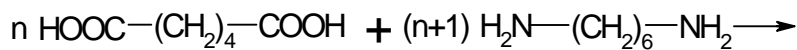


+ Polyamid được tạo ra từ aminno axit (hoặc lactam của amino axit 5 ÷ 10% H₂O)



Đối với lactam chỉ dùng nước trong thời gian đầu vì trong quá trình trùng ngưng tạo ra nước thì nước đó tham gia phản ứng thủy phân lactam

Muốn nhận được polyamid thì có thể dùng các axit 2 gốc nhưng với điều kiện số nhóm metylen trong phân tử không được dưới 4, có nghĩa dùng axit adipic và các đồng đẳng cao hơn nó. Phản ứng tạo polyamid là phản ứng thuận nghịch theo từng bậc và tạo ra sản phẩm phụ là nước. Vì vậy để tăng hiệu suất tạo ra polymer thì phải tách bớt nước. Nếu thừa một trong các tác nhân phản ứng thì có khả năng tạo ra mạch polymer mà đầu mạch có chứa nhóm của tác nhân thừa và do đó làm ngừng phản ứng phát triển mạch.



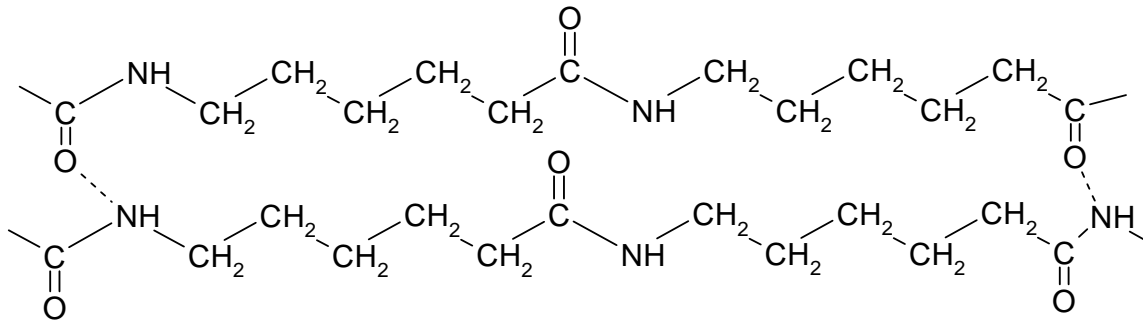
3/ Tính chất, ứng dụng

Tính chất của polyamid phụ thuộc vào trọng lượng phân tử trung bình của polymer, cấu tạo của các monome ban đầu và số liên kết hydro

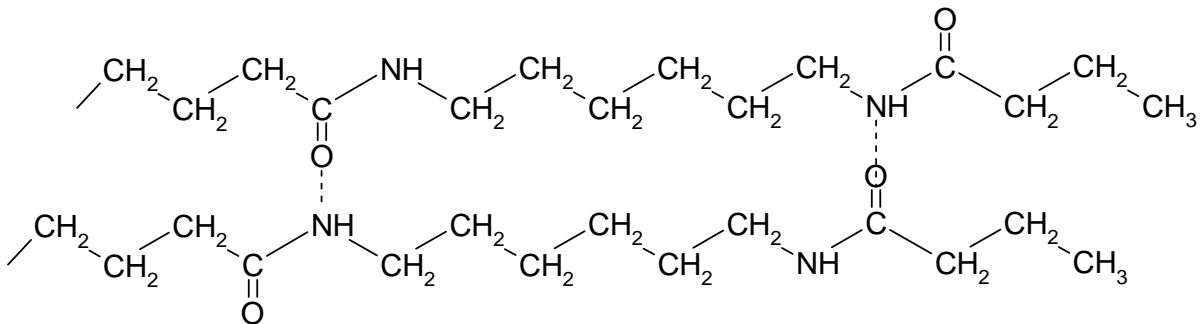
Loại nhựa	Nhiệt độ nóng chảy (°C)
Polyamid-6	210 ÷ 215
Polyamid-7	220 ÷ 225
Polyamid-9	204 ÷ 210
Polyamid-11	186 ÷ 187
Polyamid-6-6	255 ÷ 264
Polyamid-6-10	215 ÷ 223

Khi tăng số nguyên tử C từ 6 → 7 thì có độ kết tinh lớn hơn mạch có số nguyên tử C từ 9 → 11 nên có nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Polyamid 6-6 gồm 6 nguyên tử C và 6 nhóm amin có nhiệt độ nóng chảy tăng do số liên kết H tăng.

Polyamid-6



Polyamid 6-6

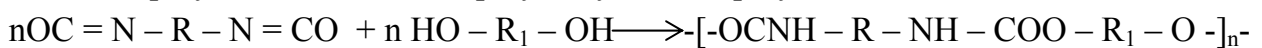


Polyamid 6-6 có liên kết hydro lớn hơn polyamid-6 nên nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Polyamid có nhiệt độ nóng chảy cao nên có tính chất cơ lý cao, độ bền nhiệt lớn, vật liệu có độ ma sát bé vì thế được dùng làm vật liệu bôi trơn.

Tính chất	Polyamid		
	6	11	6-6
Khối lượng riêng d (g/cm ³)	1,14	1,04	1,14
δ _k [KG/cm ²]	500 ÷ 800	500 ÷ 700	800 ÷ 1100
δ _u [KG/cm ²]	700 ÷ 1000	--	1000 ÷ 1100
δ _n [KG/cm ²]	--	600 ÷ 1100	1000 ÷ 1200
Modun đàn hồi E (KG/cm ²)	5000	1000 ÷ 2000	16000

II/ Polyuretán

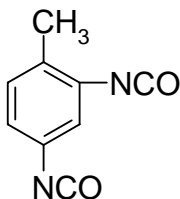
Là polymer được tạo ra từ polyizocyanat với polyol



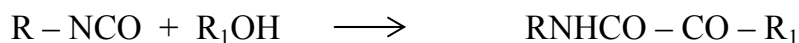
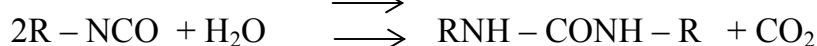
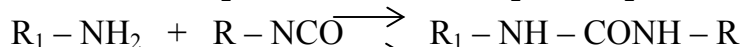
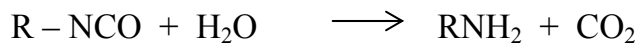
+ Các cyanat thường dùng:

Hexametylen diizocyanat: $\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$

2,4-Toluen diizocyanat:



+ Các phản ứng phụ:

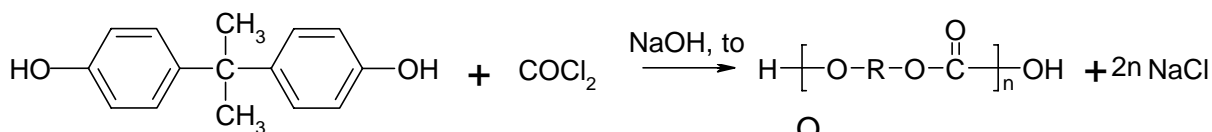


Ứng dụng:

- Nhựa xốp polyuretán
- Vật liệu composite

III/ Polycarbonat

Điều chế từ Dian và fosgen



Độ bền nhiệt lớn do mạch có vòng và nhóm $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

+ Khối lượng riêng $d = 1,2 \text{ g/cm}^3$

+ Giới hạn bền kéo $\delta_k = 650 - 750 \text{ KG/cm}^2$

+ Giới hạn bền nén $\delta_n = 790 - 900 \text{ KG/cm}^2$

+ Giới hạn bền uốn $\delta_u = 800 - 1200 \text{ KG/cm}^2$

+ Độ bền nhiệt (Martens): $115 - 125^\circ\text{C}$

Polycarbonat cứng, trong suốt, dễ trộn màu, không độc, có thể thay thế cho melamin-formaldehyt chịu nhiệt độ cao, độ bền lớn

IV/ Silicon

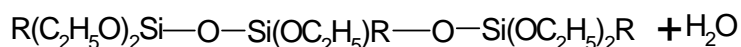
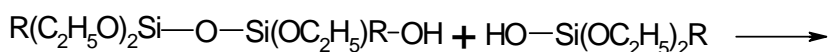
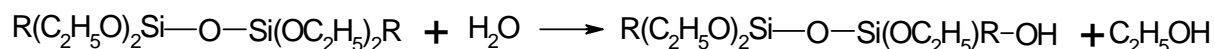
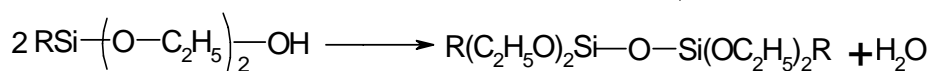
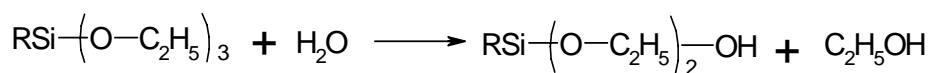
Năng lượng liên kết giữa Si, C với các nguyên tố khác

Liên kết	Năng lượng liên kết E(Kcal/mol)	Khoảng cách giữa 2 nguyên tử (Å°)
Si - Si	42,5	1,9
Si - C	58	1,93
Si - H	75	1,64
Si - F	143	1,54
Si - Cl	85	2,0

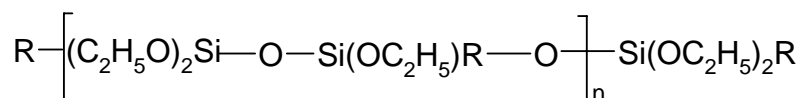
Si - O	89	--
C - C	58,6	1,54
C - H	87,3	1,54
C - F	104	1,35 - 1,42
C - Cl	70	1,69 - 1,77
C - O	75	1,43

Si bền hóa học, bền nhiệt do có năng lượng liên kết với các nguyên tố khác lớn hơn C liên kết với các nguyên tố đó.

* Phương pháp điều chế



Tiếp tục phản ứng cho đến khi tạo ra polymer



* Tính chất của Silicon

+ Khối lượng riêng $d = 1,9 \text{ g/cm}^3$

+ Giới hạn bền uốn $\delta_u > 500 \text{ KG/cm}^2$

+ Độ bền nhiệt (Martens): $> 200^\circ\text{C}$

+ Độ hút ẩm (trong 24 ngày đêm ở nhiệt độ thường): $0,25 \text{ g/dm}^2$