

Bài 16

ĐẠI CƯƠNG VỀ POLIME

- Biết sơ lược về polime : khái niệm, phân loại, cấu trúc, tính chất.
- Hiểu phản ứng trùng hợp, trùng ngưng và nhận dạng được monome để tổng hợp polime.

I – KHÁI NIỆM, PHÂN LOẠI VÀ DANH PHÁP

1. Khái niệm

Polime là những hợp chất có phân tử khối rất lớn do nhiều đơn vị nhỏ (gọi là mắt xích) liên kết với nhau tạo nên.

Thí dụ : Polietilen $\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$ do các mắt xích $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ liên kết với nhau ; Nilon -6 $\left(\text{NH}[\text{CH}_2]_5\text{CO}\right)_n$ do các mắt xích $-\text{NH}[\text{CH}_2]_5\text{CO}-$ tạo nên,

n được gọi là **hệ số polime hoá** hay độ **polime hoá** ; Polime thường là hỗn hợp của các phân tử có hệ số polime hoá khác nhau, vì vậy đôi khi người ta còn dùng khái niệm hệ số polime hoá trung bình ; n càng lớn, phân tử khối của polime càng cao. Các phân tử tạo nên từng mắt xích của polime (*thí dụ* : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) được gọi là **monome**.

2. Phân loại

Người ta có thể phân loại polime theo những cách sau đây :

Theo nguồn gốc, ta phân biệt polime thiên nhiên (có nguồn gốc từ thiên nhiên) như cao su, xenlulozơ,... ; polime tổng hợp (do con người tổng hợp nên) như polietilen, nhựa phenol-fomanđehit,... và polime nhân tạo hay bán tổng hợp (do chế hoá một phần polime thiên nhiên) như xenlulozơ trinitrat, tơ visco,...

Theo cách tổng hợp, ta phân biệt polime trùng hợp (tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp) và polime trùng ngưng (tổng hợp bằng phản ứng trùng ngưng).

Thí dụ :

$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$ và $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n$ là các polime trùng hợp ;

$\left(\text{HN}-[\text{CH}_2]_6-\text{NH}-\text{CO}-[\text{CH}_2]_4-\text{CO}\right)_n$ là polime trùng ngưng.

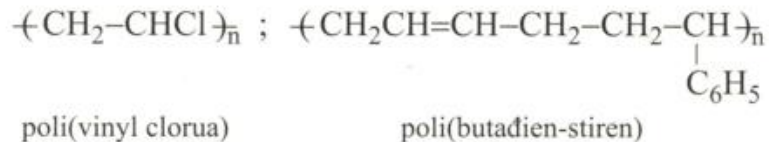
Theo cấu trúc (xem phần II : cấu trúc).

3. Danh pháp

Tên của các polime được cấu tạo bằng cách ghép từ poli trước tên monome.

Thí dụ : $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$ là polietilen, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ là polisaccarit,...

Nếu tên monome gồm 2 từ trở lên hoặc từ hai monome tạo nên polime thì tên monome phải để ở trong ngoặc đơn. *Thí dụ* :



Một số polime có tên riêng (tên thông thường). *Thí dụ* :

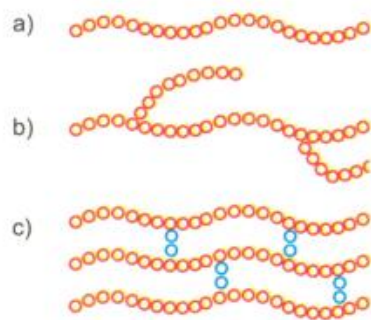
$(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n$: Teflon ; $(\text{NH} - [\text{CH}_2]_5 - \text{CO})_n$: nilon-6 ;

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$: xenlulozơ ; ...

II – CẤU TRÚC

1. Các dạng cấu trúc của polime

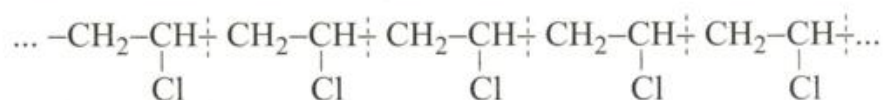
Các mắt xích của polime có thể nối với nhau thành mạch không nhánh như amilozơ (hình 4.1a),... mạch phân nhánh như amilopectin, glicogen (hình 4.1.b),... và mạng không gian như nhựa bakelit, cao su lưu hoá (hình 4.1.c),...



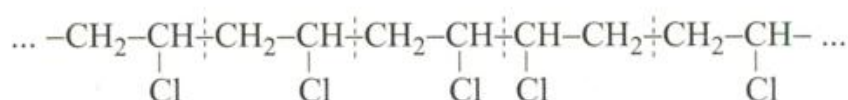
Hình 4.1. Các kiểu mạch polime
(mỗi vòng tròn đỏ tương tự một mắt xích monome,
mỗi vòng tròn xanh tượng trưng cho nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử làm cầu nối)

2. Cấu tạo điều hoà và không điều hoà

– Nếu các mắt xích trong mạch polime nối với nhau theo một trật tự nhất định, chẳng hạn theo kiểu “đầu nối với đuôi”, người ta nói polime có *cấu tạo điều hoà*. *Thí dụ* :



– Nếu các mắt xích trong mạch polime nối với nhau không theo trật tự nhất định, chẳng hạn chỗ thì kiểu “đầu nối với đầu”, chỗ thì “đầu nối với đuôi” người ta nói polime có *cấu tạo không điều hoà*. *Thí dụ* :



III – TÍNH CHẤT

1. Tính chất vật lí

Hầu hết các polime là những chất rắn, không bay hơi, không có nhiệt độ nóng chảy xác định mà nóng chảy ở một khoảng nhiệt độ khá rộng. Đa số polime khi nóng chảy, cho chất lỏng nhớt, để nguội sẽ rắn lại chúng được gọi là chất nhiệt dẻo. Một số polime không nóng chảy mà bị phân huỷ khi đun nóng, gọi là chất nhiệt rắn.

Đa số polime không tan trong các dung môi thông thường, một số tan được trong dung môi thích hợp tạo ra dung dịch nhớt, *thí dụ* : cao su tan trong benzen, toluen,...

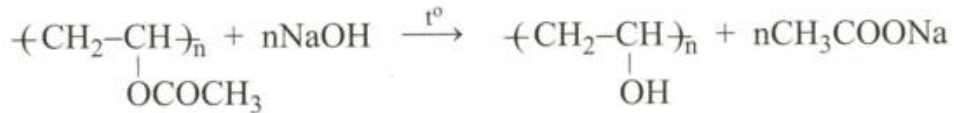
Nhiều polime có tính dẻo (polietilen, polipropilen,...), một số khác có tính đàn hồi (cao su), số khác nữa có thể kéo được thành sợi dai bền (nilon-6, nilon-6,6,...). Có polime trong suốt mà không giòn như poli(metyl metacrylat). Nhiều polime có tính cách điện, cách nhiệt (polietilen, poli(vinyl clorua),...) hoặc có tính bán dẫn (poliaxetilen, polithiophen).

2. Tính chất hoá học

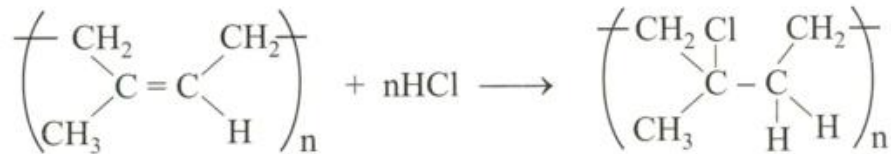
Polime có thể tham gia phản ứng giữ nguyên mạch, phân cắt mạch và khâu mạch.

a) Phản ứng giữ nguyên mạch polime

Các nhóm thế dính vào mạch polime có thể tham gia phản ứng mà không làm thay đổi mạch polime. *Thí dụ*, Poli(vinyl axetat) bị thủy phân cho poli(vinyl ancol) :



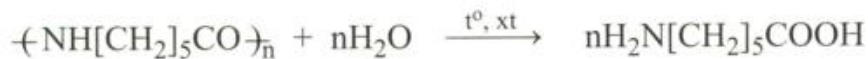
Những polime có liên kết đôi trong mạch có thể tham gia phản ứng cộng vào liên kết đôi mà không làm thay đổi mạch polime. *Thí dụ* : cao su tác dụng với HCl cho cao su hidroclo hoá :



b) Phản ứng phân cắt mạch polime

Tinh bột, xenlulozơ, protein, nilon,... bị thủy phân cắt mạch trong môi trường axit, polistiren bị nhiệt phân cho stiren, cao su thiên nhiên bị nhiệt phân cho isopren,...

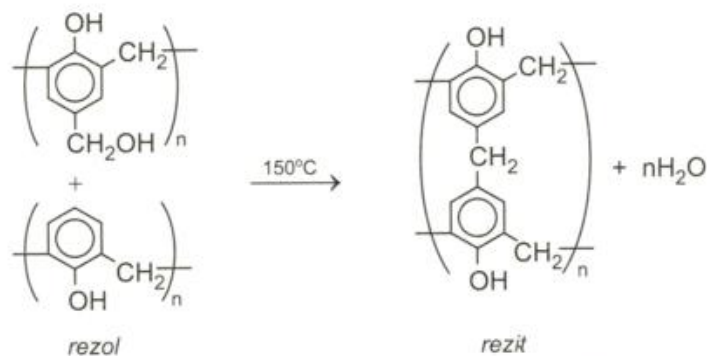
Thí dụ :



Polime trùng hợp bị nhiệt phân hay quang phân thành các đoạn nhỏ và cuối cùng là monome ban đầu, gọi là phản ứng giải trùng hợp hay depolime hoá.

c) Phản ứng khâu mạch polime

Khi hấp nóng cao su thô với lưu huỳnh thì thu được cao su lưu hoá. Ở cao su lưu hoá, các mạch polime được nối với nhau bởi các cầu -S-S- (xem mục III, bài 17). Khi đun nóng nhựa rezol thu được nhựa rezit, trong đó các mạch polime được khâu với nhau bởi các nhóm -CH₂- :



Polime khâu mạch có cấu trúc mạng không gian do đó trở nên khó nóng chảy, khó tan và bền hơn so với polime chưa khâu mạch.

IV – ĐIỀU CHẾ

Có thể điều chế polime bằng phản ứng trùng hợp hoặc trùng ngưng.

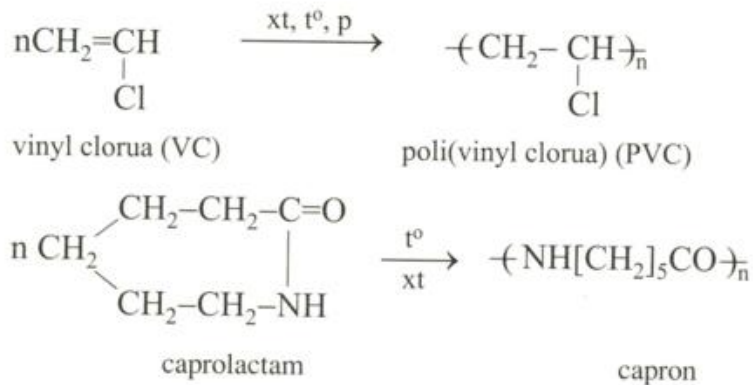
1. Phản ứng trùng hợp

Trùng hợp là quá trình kết hợp nhiều phân tử nhỏ (monome), giống nhau hay tương tự nhau thành phân tử rất lớn (polime).

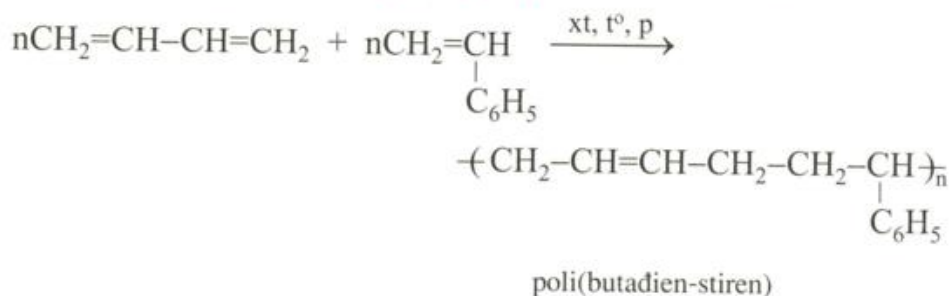
Điều kiện cần về cấu tạo của monome tham gia phản ứng trùng hợp là trong phân tử phải có liên kết bội (như $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) hoặc là vòng kém bền như :



Thí dụ :

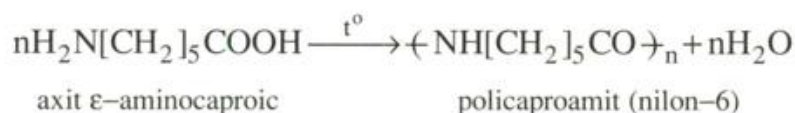


Người ta phân biệt phản ứng trùng hợp thường (chỉ của một loại monome như trên) và phản ứng **đồng trùng hợp** của một hỗn hợp monome. *Thí dụ :*

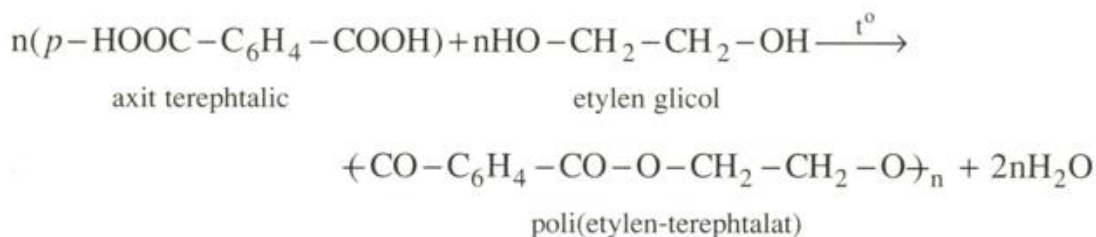


2. Phản ứng trùng ngưng

Khi đun nóng, các phân tử axit ϵ -aminocaproic kết hợp với nhau tạo ra policaproamit và giải phóng những phân tử nước :



Khi đun nóng hỗn hợp axit terephthalic và etylen glicol, ta thu được một polieste gọi là poli(etylen-terephthalat) đồng thời giải phóng những phân tử nước :



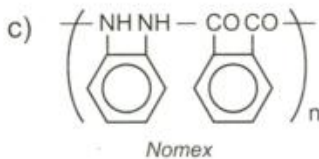
Các phản ứng trên được gọi là phản ứng trùng ngưng.

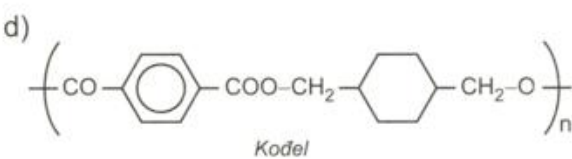
Vậy : **Trùng ngưng** là quá trình kết hợp nhiều phân tử nhỏ (monome) thành phân tử lớn (polime) đồng thời giải phóng những phân tử nhỏ khác (như H_2O , ...).

Điều kiện cần để có phản ứng trùng ngưng : **Các monome tham gia phản ứng trùng ngưng phải có ít nhất hai nhóm chức có khả năng phản ứng để tạo được liên kết với nhau.** *Thí dụ* : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_6\text{NH}_2$ và $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_5\text{COOH}$; $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_5\text{COOH}$; ...

BÀI TẬP

1. Phát biểu nào sau đây đúng ?
 - A. Polime là hợp chất do nhiều phân tử monome hợp thành.
 - B. Polime là hợp chất có phân tử khối lớn.
 - C. Polime là hợp chất có phân tử khối rất lớn do nhiều đơn vị nhỏ liên kết với nhau tạo nên.
 - D. Các polime đều được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp.
2. Chọn khái niệm đúng :
 - A. Monome là những phân tử nhỏ tham gia phản ứng tạo ra polime.
 - B. Monome là một mắt xích trong phân tử polime.
 - C. Monome là các phân tử tạo nên từng mắt xích của polime.
 - D. Monome là các hợp chất có 2 nhóm chức hoặc có liên kết bội.

3. Hãy phân biệt các khái niệm sau và cho thí dụ minh hoạ :
- Polime thiên nhiên, polime tổng hợp và polime bán tổng hợp.
 - Polime có cấu trúc điều hoà và cấu trúc không điều hoà.
 - Polime mạch phân nhánh và polime mạng không gian.
4. Hãy so sánh phản ứng trùng hợp và phản ứng trùng ngưng (định nghĩa, cấu tạo của monome và phân tử khối của polime so với monome). Lấy thí dụ minh hoạ.
5. Giải thích hiện tượng sau :
- Polime không bay hơi được.
 - Polime không có nhiệt độ nóng chảy xác định.
 - Nhiều polime không tan hoặc khó tan trong các dung môi thông thường.
 - Dung dịch polime có độ nhớt cao.
6. Viết phương trình phản ứng polime hoá các monome sau và cho biết chúng thuộc loại phản ứng trùng hợp hay trùng ngưng :
- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$;
 - $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$;
 - $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ và $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$;
 - $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ và $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (axit isophtalic) ;
 - $\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - [\text{CH}_2]_{10} \text{COOH}$.
7. Cho biết các monome dùng để điều chế các polime sau :
- $\left[\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 \right]_n$
 - $\left[\text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \right]_n$
 - 

Nomex
 - 

Kodel
8. Hệ số polime hoá là gì ? Vì sao phải dùng hệ số polime hoá trung bình ?
 Tính hệ số polime hoá trung bình của PE, PVC và xenlulozơ, biết rằng phân tử khối trung bình của chúng lần lượt là 420000 ; 250000 ; 1620000.