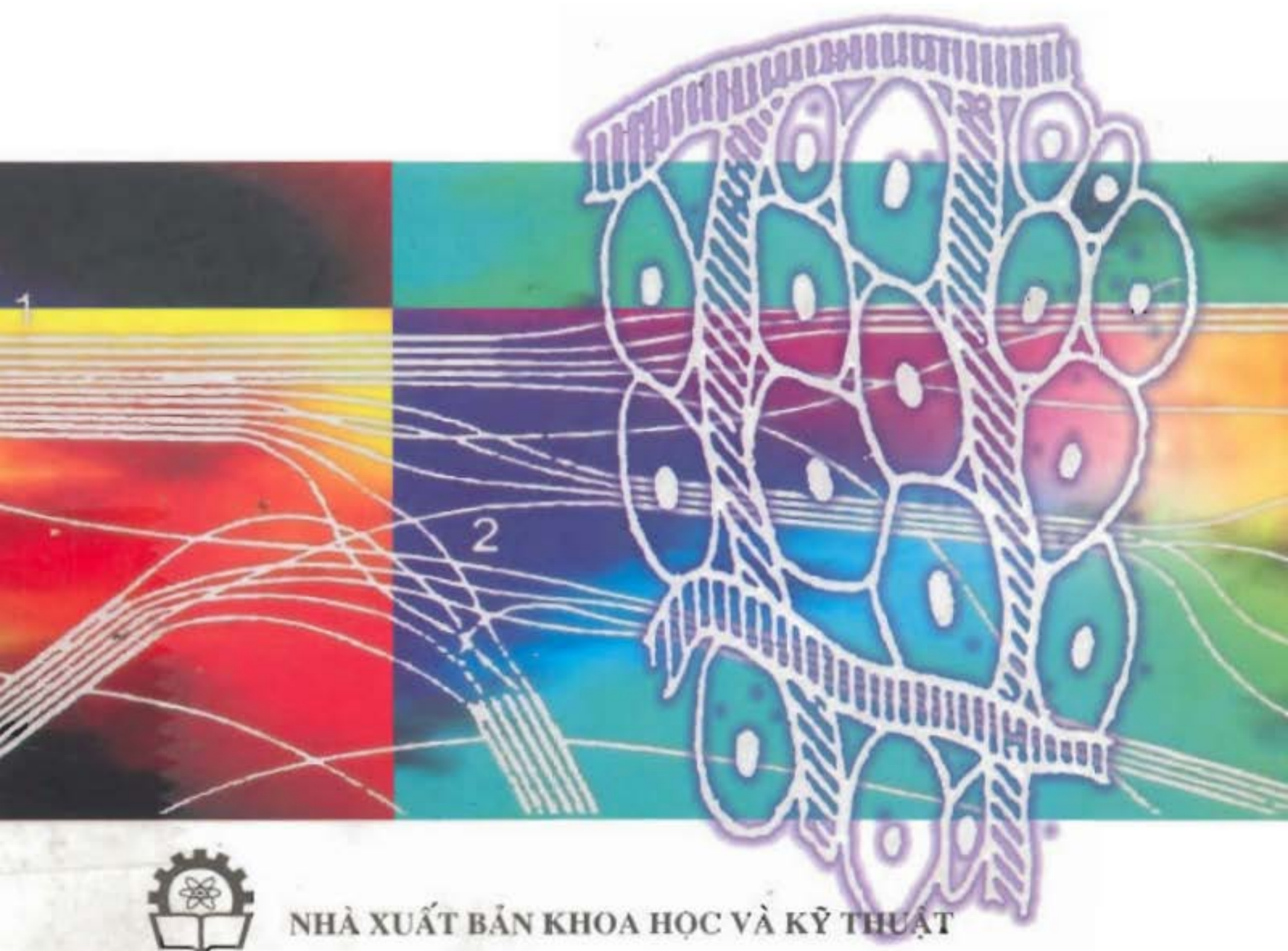


PGS. TS. THÁI DOÃN TỈNH

HÓA HỌC CÁC HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách “Hoá học các hợp chất cao phân tử” được biên soạn theo chương trình đào tạo bậc đại học và cao học, nhằm đáp ứng những yêu cầu về kiến thức cơ bản và thực nghiệm của các hợp chất cao phân tử tự nhiên và tổng hợp.

Cuốn sách gồm 10 chương, trình bày những kiến thức cơ bản về các phản ứng tổng hợp polyme, động học và cơ chế phản ứng, cấu trúc phân tử và ngoại vi phân tử của polyme, các tính chất vật lý - hoá học, mối liên quan giữa chất thấp phân tử và cao phân tử, mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất, những ứng dụng của các hợp chất cao phân tử tự nhiên và tổng hợp trong kỹ thuật và đời sống.

Cuốn sách có thể dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên đại học, cao học và dùng làm tài liệu tham khảo cho nghiên cứu sinh, cán bộ nghiên cứu về các hợp chất cao phân tử.

Chắc rằng cuốn sách còn có những điều chưa đáp ứng được yêu cầu của bạn đọc, tác giả rất mong được tiếp thu ý kiến để cuốn sách được hoàn thiện hơn.

Tác giả

MỤC LỤC

Chương 1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ POLYME	11
1.1. Vài nét lịch sử.....	11
1.2. Khái niệm cơ bản	13
1.3. Phân loại polyme và danh pháp.....	16
1.4. Sự khác nhau giữa hợp chất cao và thấp phân tử.....	19
1.5. Monome - nguyên liệu ban đầu của polyme	20
Chương 2. PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP POLYME	23
2.1. Phản ứng trùng hợp gốc chuỗi.....	24
2.1.1. Phản ứng kích thích	26
2.1.2. Phản ứng lớn mạch	31
2.1.3. Phản ứng tắt mạch	31
2.1.4. Động học của phản ứng trùng hợp gốc	32
2.1.5. Những nhân tố ảnh hưởng tới phản ứng trùng hợp	36
2.1.6. Phản ứng chuyển mạch	39
2.1.7. Sự điều hoà và chết mạch.....	45
2.1.8. Cấu tạo monome và khả năng trùng hợp.....	49
2.2. Phản ứng trùng hợp ion.....	56
2.2.1. Phản ứng trùng hợp cation	56
2.2.2. Phản ứng trùng hợp anion	61
2.3. Phản ứng trùng hợp điều hoà lập thể	67
2.4. Phản ứng trùng hợp bức xạ	78
2.5. Phản ứng trùng hợp vòng (tạo polyme vòng)	82
2.6. Phản ứng trùng hợp polyme không gian ba chiều	87
2.7. Phản ứng trùng hợp phân bậc (hay dimer chuyển).....	90
2.8. Phản ứng trùng hợp liên kết ba	91

2.9. Phản ứng trùng hợp nhóm cacbonyl	93
2.10. Phản ứng trùng hợp dehydro hoá.....	97
2.11. Phản ứng trùng hợp các monome vòng	98
2.11.1. Đặc tính của phản ứng	99
2.11.2. Những nhân tố ảnh hưởng	102
2.11.3. Phản ứng trùng hợp các vòng chứa oxy.....	106
2.11.4. Phản ứng trùng hợp dị vòng chứa nitơ	113

Chương 3. PHẢN ỨNG ĐỒNG TRÙNG HỢP 114

3.1. Phản ứng đồng trùng hợp gốc	114
3.1.1. Phương trình thành phần	114
3.1.2. Hằng số đồng trùng hợp.....	117
3.1.3. Ảnh hưởng của tính phân cực của monome.....	122
3.1.4. Phương pháp xác định các hằng số đồng trùng hợp.....	123
3.2. Phản ứng đồng trùng hợp ion	125
3.3. Tính chất của copolyme	128
3.4. Phản ứng đồng trùng hợp dời chuyển hay phân bậc	129
3.5. Các phương pháp thực nghiệm tiến hành trùng hợp	134
3.5.1. Trùng hợp khối	134
3.5.2. Trùng hợp trong dung dịch.....	135
3.5.3. Trùng hợp nhũ tương.....	136
3.5.4. Trùng hợp huyền phù	140
3.5.5. Trùng hợp trong pha khí.....	141
3.5.6. Trùng hợp trong pha rắn.....	141
3.5.7. Phương pháp trùng hợp copolyme ghép	142
3.5.8. Phương pháp trùng hợp copolyme khối.....	148

Chương 4. PHẢN ỨNG TRÙNG NGỪNG 151

4.1. Đặc tính chung của phản ứng trùng ngưng	152
4.2. Phản ứng trùng ngưng cân bằng	154
4.2.1. Đặc tính trùng ngưng cân bằng	154

4.2.2. Các nhân tố ảnh hưởng của trùng ngưng cân bằng	156
4.2.3. Những phản ứng phụ trong phản ứng trùng ngưng	158
4.2.4. Sự phân bố khối lượng phân tử khi trùng ngưng.....	162
4.2.5. Động học của phản ứng trùng ngưng cân bằng	164
4.2.6. Các phản ứng trùng ngưng cân bằng.....	166
4.2.7. Các phương pháp thực nghiệm trùng ngưng cân bằng	169
4.3. Phản ứng trùng ngưng không cân bằng.....	170
4.3.1. Phản ứng trùng ngưng loại hydro	171
4.3.2. Phản ứng trùng ngưng đa tổ hợp.....	172
4.3.3. Phản ứng trùng ngưng vòng hoá	174
4.3.4. Phản ứng trùng ngưng giữa hai pha	176
4.4. Phản ứng đồng trùng ngưng	184
4.5. Phản ứng trùng ngưng ba chiều.....	187

Chương 5. CẤU TRÚC PHÂN TỬ POLYME 192

5.1. Cấu hình của phân tử polyme.....	192
5.1.1. Cấu hình của liên kết đôi	192
5.1.2. Cấu hình do có trung tâm bất đối hay không trùng vật ảnh (<i>chiral</i>)	194
5.1.3. Cấu hình polyme có nối đôi và trung tâm bất đối	199
5.2. Cấu dạng của polyme.....	201
5.3. Độ uốn dẻo của polyme	209
5.4. Cấu trúc ngoại vi phân tử.....	212

Chương 6. TRẠNG THÁI VẬT LÝ CỦA POLYME 221

6.1. Sự biến dạng của polyme	221
6.1.1. Sự biến dạng dẻo và chảy nhớt	223
6.1.2. Sự biến dạng đàn hồi cao	226
6.1.3. Hiện tượng phục hồi	228
6.1.4. Hiện tượng trễ.....	232
6.2. Các trạng thái vật lý của polyme.....	233
6.2.1. Trạng thái tổ hợp và trạng thái pha.....	233

6.2.2. Sự chuyển pha.....	234
6.2.3. Đường cong cơ nhiệt.....	235
6.2.4. Trạng thái thủy tinh hoá.....	237
6.2.5. Trạng thái đàn hồi cao	241
6.2.6. Trạng thái chảy nhớt.....	243
6.2.7. Trạng thái kết tinh	246
6.2.8. Sự định hướng của polyme	248

Chương 7. DUNG DỊCH POLYME 253

7.1. Tính trương và tính tan của polyme.....	253
7.1.1. Sự trương	254
7.1.2. Tính tan.....	257
7.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới tính trương và tan của polyme.....	261
7.2. Tính chất của dung dịch polyme	265
7.2.1. Tính chất chung	265
7.2.2. Dung dịch loãng của polyme.....	267
7.2.3. Dung dịch đặc của polyme	270
7.3. Dung dịch đông keo.....	272
7.4. Sự hoá dẻo.....	274
7.5. Sự hoá dẻo nội.....	281
7.6. Tính bền của polyme với dung môi	282
7.7. Sự phân đoạn polyme.....	283

Chương 8. TÍNH CHẤT CỦA POLYME 285

8.1. Khối lượng phân tử của polyme	285
8.2. Độ phân bố khối lượng phân tử của polyme	295
8.3. Độ bền cơ học của polyme.....	298
8.4. Tính chất điện của polyme.....	305
8.4.1. Độ dẫn điện của polyme	305
8.4.2. Độ thấm điện môi và tổn thất điện môi của polyme.....	307
8.4.3. Tính chất điện của polyme có hệ liên hợp	309

8.4.4. Mômen lưỡng cực của phân tử polyme	313
8.5. Tính chất thẩm thấu của polyme	316
8.5.1. Sự thấm khí của polyme	316
8.5.2. Sự thẩm thấu hơi chất lỏng của polyme	320
8.5.3. Sự hấp phụ ion	324

Chương 9. PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ HOÁ HỌC CỦA POLYME 330

9.1. Đặc tính của phản ứng chuyển hoá hoá học của polyme	330
9.2. Phản ứng chuyển hoá đồng dạng của nhóm chức	335
9.3. Phản ứng khâu mạch	342
9.4. Phản ứng phân huỷ polyme	346
9.4.1. Phản ứng phân huỷ hoá học	348
9.4.2. Phản ứng phân huỷ oxy hoá	351
9.4.3. Phản ứng phân huỷ do tác nhân vật lý	355
9.5. Sự lão hoá và phương pháp bảo vệ	364

Chương 10. POLYME THIÊN NHIÊN VÀ TỔNG HỢP 368

10.1. Cao su	368
10.1.1. Cao su thiên nhiên	368
10.1.2. Các chất giống cao su thiên nhiên	378
10.1.3. Cao su lưu hoá	379
10.2. Xenlulozơ	384
10.2.1. Cấu trúc của xenlulozơ	384
10.2.2. Tính chất của xenlulozơ	388
10.3. Polyme tổng hợp mạch cacbon - cacbon	393
10.3.1. Polyetylen	393
10.3.2. Polypropylen	396
10.3.3. Polystyren	398
10.3.4. Polyvinylclorua	401
10.3.5. Polytetrafloetylen	403
10.3.6. Polyvinylaxetat và polyvinylancol	404

10.3.7. Polyacrylat	406
10.3.8. Polybutadien và dẫn xuất	410
10.4. Polyme mạch cacbon - dị tố	414
10.4.1. Polyamit	414
10.4.2. Polyuretan	418
10.4.3. Polycacbamit (polyure)	420
10.4.4. Polyphenolfomandehit	421
10.4.5. Polyeste (nhựa ankit)	428
10.4.6. Nhựa epoxy	433
10.5. Polyme cơ nguyên tố	437
10.6. Polyme chelat	441
10.7. Polyme bền nhiệt	443

NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ POLYME

1.1. VÀI NÉT LỊCH SỬ

Các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn thường được gọi là những hợp chất cao phân tử hay polyme, đã được tạo thành trong thiên nhiên ngay từ những ngày đầu tồn tại của trái đất. Chẳng hạn, xenlulozơ - thành phần chủ yếu của tế bào thực vật và protit - thành phần chủ yếu của tế bào sống - đều là những hợp chất cao phân tử quan trọng trong đời sống loài người.

Từ thời xưa người ta đã biết sử dụng các vật liệu polyme tự nhiên như sợi bông, tơ tằm, sợi gai, sợi len làm quần áo, da sinh vật để làm giày, giấy da để viết. Người Ai Cập đã biết dùng giấy polyme để viết thư cho đến khi tìm ra được phương pháp điều chế hợp chất cao phân tử mới là giấy. Công trình này đã mở đầu cho các quá trình gia công các vật liệu polyme thiên nhiên và bắt đầu nghiên cứu về các hợp chất polyme.

Đến năm 1833, Gay Lussac tổng hợp được polyeste là polylactit khi đun nóng axit lactic, Braconnot điều chế được trinitroxenlulozơ bằng phương pháp chuyển hoá đồng dạng và J. Berzelius đưa ra khái niệm về hợp chất polyme. Từ đó, polyme đã chuyển sang thời kỳ tổng hợp bằng phương pháp thuần túy hoá học, đi sâu nghiên cứu cấu trúc polyme, nhất là những polyme thiên nhiên.

Công việc này được phát triển nhanh chóng, nhất là vào cuối thế kỷ XIX và đầu thế kỷ XX.

Trải qua hơn 130 năm, cho đến năm 1925, Staudinger đưa ra kết luận về cấu trúc của phân tử polyme, cho rằng phân tử polyme có dạng sợi và đầu tiên dùng danh từ "cao phân tử". Thuyết này tuy có một số nhược điểm nhưng được nhiều tác giả thừa nhận nên được dùng làm cơ sở cho đến ngày nay.

Nhờ áp dụng các phương pháp vật lý hiện đại xác định cấu trúc polyme, người ta có thể rút ra những kết luận chung về hợp chất cao phân tử:

1- Hợp chất cao phân tử là tổ hợp của các phân tử có độ lớn khác nhau về cấu trúc phân tử và thành phần đơn vị cấu trúc monome trong mạch phân tử.

2- Các nguyên tử hình thành mạch chính của phân tử lớn tồn tại ở dạng sợi và có thể thực hiện được sự chuyển động dao động xung quanh liên kết hoá trị, làm thay đổi cấu dạng của đại phân tử.

3- Tính chất của polyme phụ thuộc vào khối lượng phân tử, cấu trúc phân tử, độ uốn dẻo và thành phần hoá học, cũng như bản chất tương tác giữa các phân tử.

4- Dung dịch polyme là một hệ bền nhiệt động học, không khác với dung dịch thật của chất thấp phân tử, nhưng lực tổ hợp và solvat hoá lớn ngay trong dung dịch rất loãng (chỉ có một số rất ít dung dịch polyme tồn tại ở dạng keo).

Sau khi thiết lập được các nguyên tắc hình thành phân tử polyme, hoá học polyme phát triển nhanh, chuyển từ biến tính polyme sang tổng hợp polyme từ những sản phẩm chế biến dầu mỏ, than đá và khí thiên nhiên. Điển hình của giai đoạn phát triển hiện đại này là sự nghiên cứu các quá trình tổng hợp polyme điều hoà lập thể bắt đầu từ Ziegler (1954) và Natta (1955) có cấu trúc gắn với cấu trúc điều hoà lập thể của polyme thiên nhiên.

Đồng thời với việc tìm ra những polyme mới, các phương pháp tổng hợp mới cũng được cải tiến nhiều, như phương pháp ngưng tụ cân bằng (Gay Lussac, Pelouse, 1835) trùng hợp quang hoá (Regnault, 1836), lưu hoá cao su (Goudeyer, 1839), trùng hợp gốc (Simon, 1839) trùng ngưng ba chiều (Sunzeline, 1847), trùng hợp cation (Butlerov, 1874), trùng hợp anion (Crakao, 1878), trùng ngưng giữa các pha (Einhorn, 1898), đồng trùng hợp ghép (Ostrusualenski, 1925), phương pháp ghép bằng cách chuyển mạch (Houtz và Aikin, 1935), trùng hợp nhũ tương (Ostrusualenski, 1928) đồng trùng hợp ba chiều (Staudinger, 1934), trùng hợp thuỷ phân (Schelack, 1938), phản ứng đa vòng hoá (Carothers, 1939), đồng trùng hợp dimer chuyển (Bayer, 1947), phản ứng đa phối trí (Vilkins, 1953), trùng hợp điều hoà lập thể (Ziegler, 1954 và Natta, 1955), phản ứng đa tổ hợp (Korsak, Sosin, 1957).

Thắng lợi của hoá học polyme là trùng hợp polyme ở trạng thái rắn có tính bền nhiệt cao, có tính dẫn điện, là polyme cơ nguyên tố và vô cơ, là hình thành nền công nghệ sản xuất vật liệu polyme bền nhiệt cao, cách điện và tổng hợp ra các polyme có hoạt tính sinh học có tác dụng giải thích các quá trình sống, quá trình lên men, quá trình trao đổi chất trong tế bào cơ thể sống mà ta gọi là polyme sinh học (biopolyme).

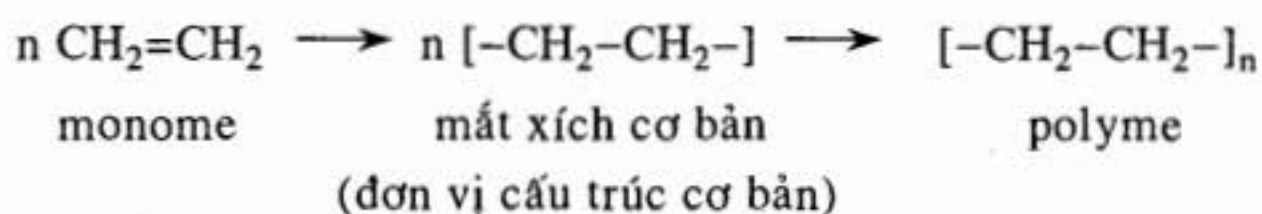
Trong công nghiệp sản xuất vật liệu polyme cũng có những bước tiến lớn trong việc cải tiến các phương pháp gia công, như các phương pháp đổ khuôn, phương pháp gia công cơ học v.v... làm cho thời gian đưa vào sản xuất những công trình nghiên cứu tổng hợp ngày một nhanh hơn.

Quy mô sản xuất polyme hiện nay rất lớn, càng ngày càng đáp ứng được yêu cầu của các ngành kỹ nghệ, phục vụ đời sống và kỹ thuật hiện đại như kỹ nghệ cao su, chất dẻo, tơ sợi, thực phẩm, xây dựng, cơ khí, chất màu, dược liệu, điện tử, tên lửa và du hành vũ trụ v.v...

1.2. KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Từ những kết quả phân tích cấu trúc những hợp chất polyme thiên nhiên và tổng hợp cho thấy, hợp chất cao phân tử hay polyme là những hợp chất chứa một số lớn những đơn vị đơn giản, gọi là những mắt xích cơ bản hay là những đơn vị cấu trúc cơ bản từ những chất đơn giản ban đầu gọi là monome.

Chẳng hạn:



trong đó giá trị n là hệ số chỉ số đơn vị cấu trúc cơ bản từ chất ban đầu monome, gọi là hệ số trùng hợp hay hệ số trùng ngưng.

Danh từ polyme dùng cho những hợp chất có khối lượng phân tử lớn có sự lặp đi lặp lại nhiều lần những đơn vị monome tới mức xuất hiện những tính chất đặc trưng cho loại hợp chất này một cách rõ ràng. Những phân tử có khối lượng phân tử thấp hơn có tính chất khác với polyme gọi là olygome, thường có giá trị $n < 10$.

Danh từ hợp chất cao phân tử hay có khi gọi là polyme cao phân tử, chỉ chung cho những hợp chất có khối lượng phân tử lớn của mạch phân tử, bởi vì những phân tử có khối lượng phân tử lớn, có cấu trúc phức tạp không phải do lặp đi lặp lại những đơn vị cấu tạo monome thường không được gọi là polyme.

Tính chất hoá học và lý học của polyme chỉ bắt đầu xuất hiện sau khi đạt được giá trị xác định của khối lượng phân tử, thường khi khối lượng phân tử đạt 1000 - 1500, tính chất đặc trưng của polyme càng rõ ràng theo mức độ tăng kích thước phân tử. Những polyme có giá trị kỹ nghệ thường là những polyme có khối lượng phân tử từ vài nghìn đến vài trăm nghìn.

Khối lượng phân tử polyme được xác định theo số lượng đơn vị cấu trúc monome hình thành ra phân tử theo công thức chung:

$$M = n \cdot m$$

với M - khối lượng phân tử polyme;

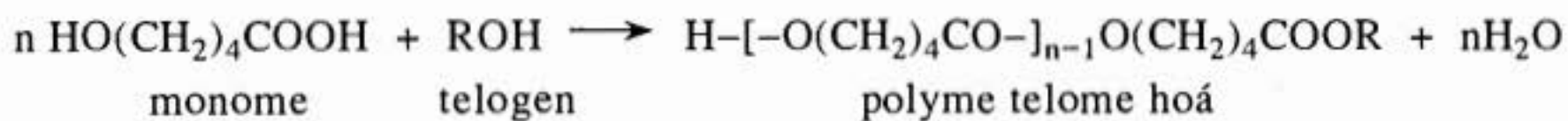
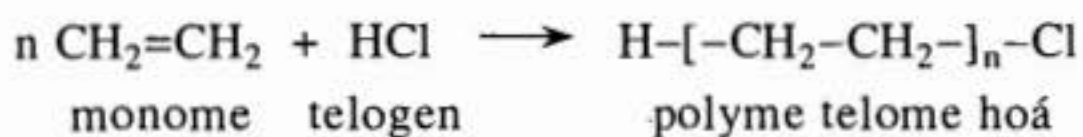
m - khối lượng của một đơn vị cấu trúc monome;

n - hệ số trùng hợp hay trùng ngưng.

Người ta không thể xác định được số nhóm cuối của phân tử polyme, nên thực tế có thể bỏ qua khối lượng của các nhóm cuối tham gia vào cấu trúc phân tử polyme do khối lượng này rất nhỏ so với khối lượng phân tử polyme.

Trong thực tế, phân tử polyme đều có những phân tử chất khác tham gia vào cuối

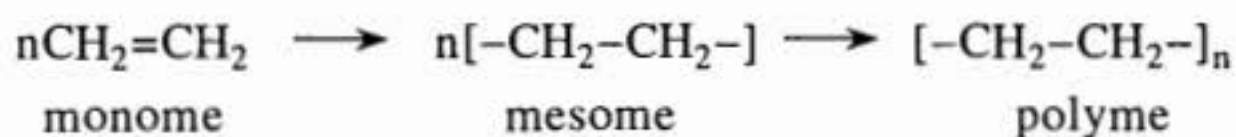
mạch phân tử, thường các nhóm cuối này được gọi là "telome", còn polyme này gọi là "polyme telome hoá", chất tham gia vào cuối mạch gọi là "telogen", chẳng hạn:



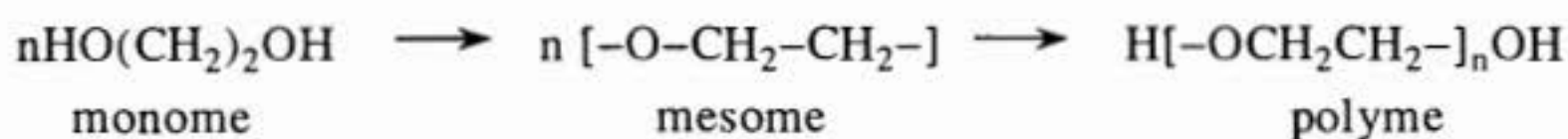
Nếu nói một cách nghiêm ngặt, danh từ polyme telome hoá dùng cho những phản ứng trong đó, phân tử telogen XY tham gia phản ứng với phân tử olefin trùng hợp từ hai đơn vị cấu tạo monome trở lên, cho một loại sản phẩm có công thức chung là X(M_n) Y với M_n là mạch polyme.

Như vậy, có trường hợp khối lượng monome và đơn vị cấu trúc monome giống nhau, nhưng cũng có trường hợp nhỏ hơn do có loại đi những chất thấp phân tử từ monome mà ta bỏ qua.

Để phân biệt đơn vị cấu trúc monome hay mắt xích, có tác giả gọi đơn vị cấu trúc monome là mesome (hay mer, secme), có thể là đồng phân của monome như trong phản ứng sau:



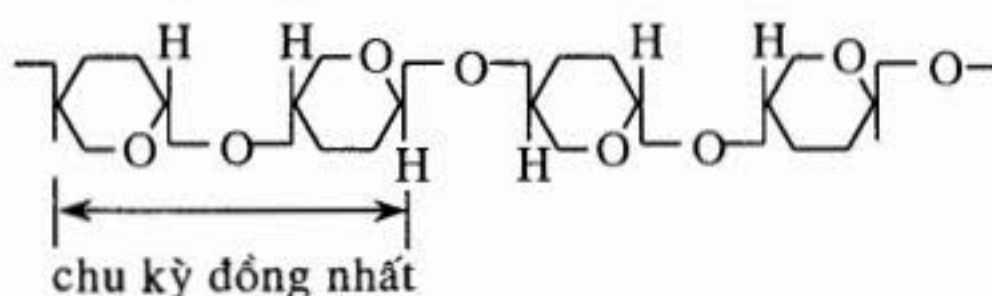
hay không phải là đồng phân với monome như phản ứng:



song thực tế rất ít dùng.

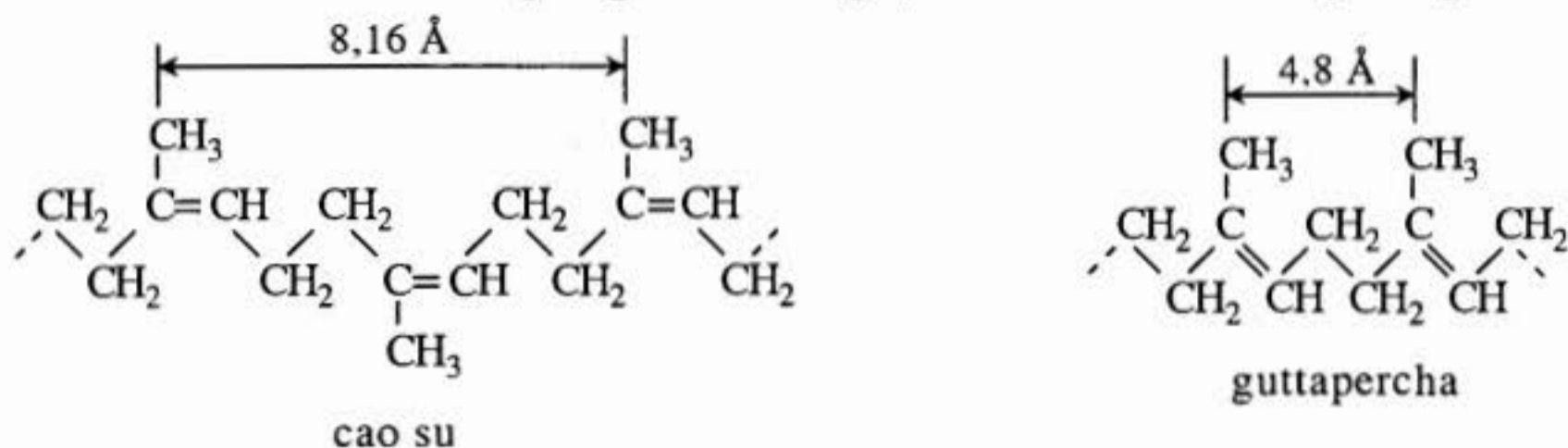
Những polyme chỉ gồm một loại đơn vị cấu trúc từ một loại monome gọi là homopolyme.

Trong một số trường hợp, các mắt xích cơ bản hay đơn vị cấu trúc monome có thành phần hoá học đồng nhất nhưng lại khác nhau trong cách phân bố trong không gian, chẳng hạn, xenlulozơ gồm các mắt xích D-glucozơ nhưng các mắt xích cạnh nhau lại nằm trên hai mặt phẳng thẳng góc với nhau, do đó, đơn vị cấu trúc lặp đi lặp lại không phải là đơn vị monome D-glucozơ mà là hai đơn vị glucozơ lặp đi lặp lại trong mạch phân tử. Đơn vị này gọi là chu kỳ đồng nhất.

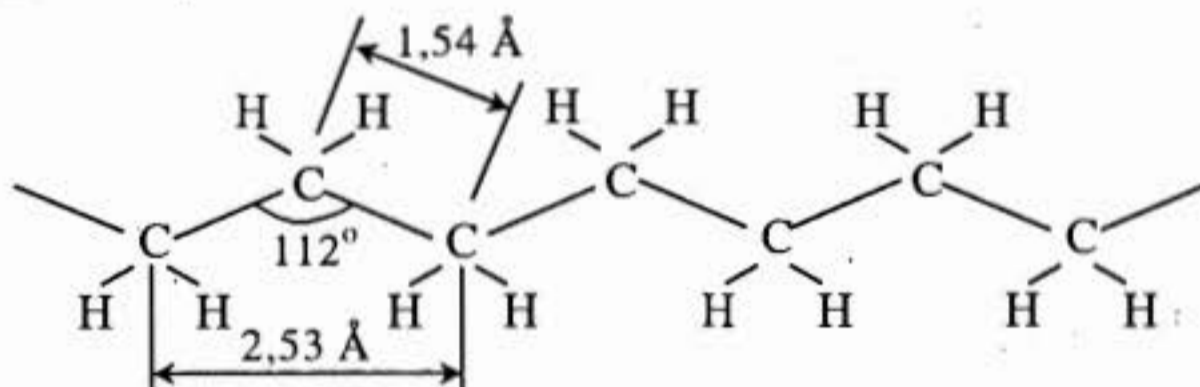


Khái niệm chu kỳ đồng nhất liên quan tới trạng thái tinh thể của polyme. Ở trạng thái tinh thể, các phần xác định của mắt xích có vị trí xác định trong không gian và phân tử có sự lặp lại các cấu trúc không gian xác định đó.

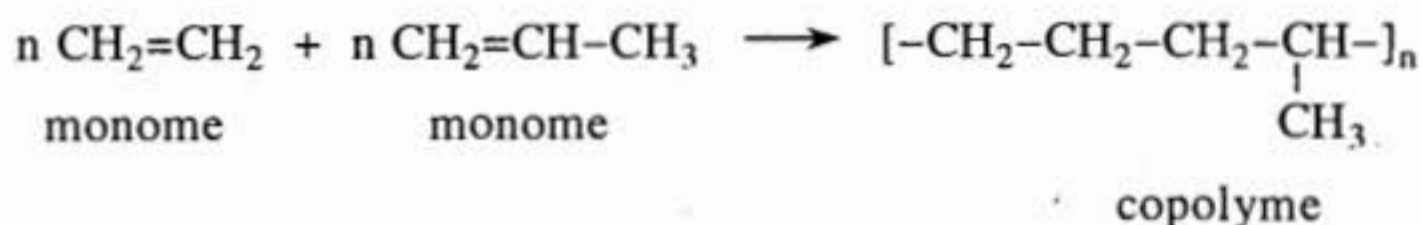
Cao su thiên nhiên và guttapercha có cấu tạo từ monome 1,3-isopren nên có cấu trúc mắt xích cơ bản monome giống nhau nhưng lại khác nhau về chu kỳ đồng nhất:



Phân tử polyetylen có cấu tạo mắt xích từ etylen, có cấu trúc mạch ziczác với độ lớn chu kỳ đồng nhất là 2,53 Å:

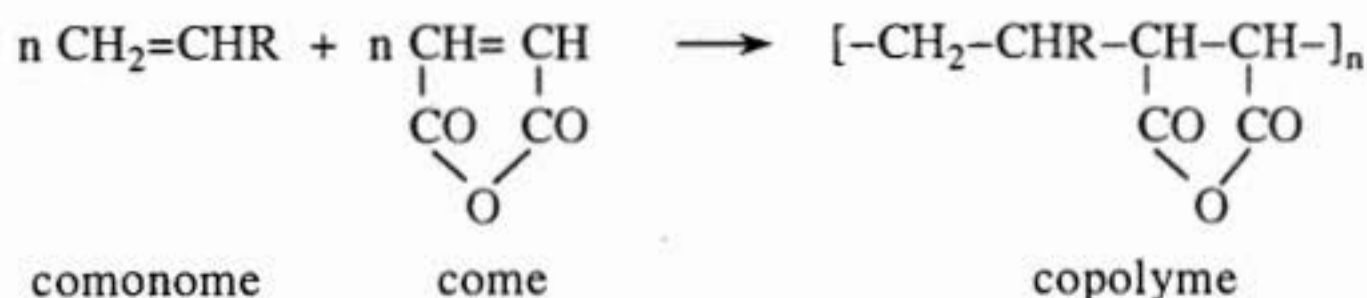
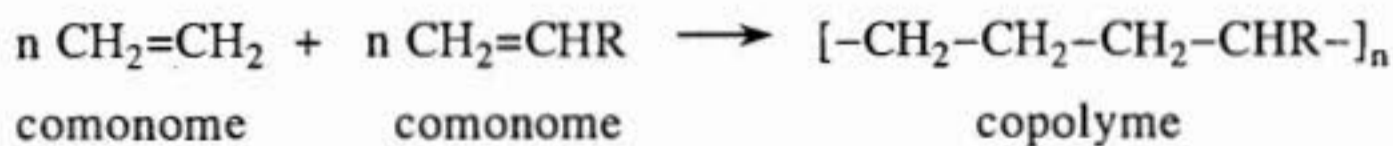


Polyme có thể được tạo hình từ hai hay nhiều loại monome khác nhau, chẳng hạn:



Chất ban đầu cũng gọi là monome và polyme thu được gọi là copolyme.

Chất ban đầu gọi là monome, nhưng để phân biệt người ta gọi là “comonome” nếu monome có thể tự trùng hợp được cho polyme và với monome khác cho copolyme và là “come” nếu monome chỉ có thể trùng hợp được với monome khác cho copolyme. Chẳng hạn:



song cách phân biệt này cũng ít dùng và như vậy, danh từ monome có ý nghĩa rộng và hẹp.

Trong hoá học polyme còn dùng danh từ nhựa và plastic - chất dẻo. Hai danh từ này thường có ý nghĩa chung mà hiện nay chưa có xác định rõ ràng. Danh từ nhựa dùng cho những hợp chất hữu cơ tự nhiên hay tổng hợp ở dạng rắn hay nửa rắn, có khối lượng phân tử tương đối cao (không nhất thiết phải là polyme), không có nhiệt độ nóng chảy xác định và thường ở trạng thái vô định hình. Danh từ plastic - chất dẻo, với ý nghĩa hẹp dùng cho những hợp chất hữu cơ tự nhiên và tổng hợp có khả năng tạo hình hoặc dùng cho những polyme không phải là elastome hay tơ, nghĩa là những polyme không có tính đàn hồi cao như elastome hay không có tính kết tinh cao như tơ sợi. Song trong kỹ thuật, plastic hay chất dẻo thường dùng để chỉ một tổ hợp chứa một hay vài polyme cùng với chất độn, chất hoá dẻo, chất màu v.v... để định hình ra sản phẩm.

Chú ý rằng, danh từ nhựa trước kia dùng chỉ những sản phẩm tự nhiên, đặc biệt là có nguồn gốc thực vật, nhưng hiện nay dùng cho cả những chất tổng hợp nhân tạo.

1.3. PHÂN LOẠI POLYME VÀ DANH PHÁP

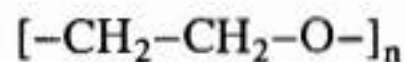
Polyme được phân loại theo nhiều cách khác nhau:

1- Theo nguồn gốc, có polyme thiên nhiên (như xenlulozơ, cao su, tinh bột, protit...) và polyme tổng hợp.

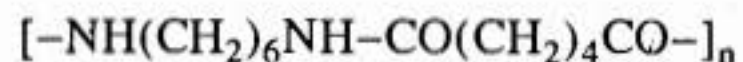
2- Theo thành phần hoá học của mạch chính phân tử polyme:

- Polyme mạch cacbon: mạch phân tử được cấu tạo chỉ từ nguyên tố cacbon. Polyme này thu được từ olefin hay hydrocacbon no và từ dẫn xuất của chúng.

- Polyme dị mạch: mạch chính được cấu tạo từ cacbon và vài nguyên tố phổ biến như N, O, S, P...

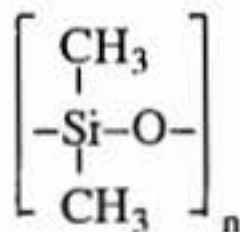


polyetylenoxit

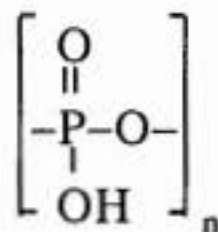


polyhexametylenadipamit

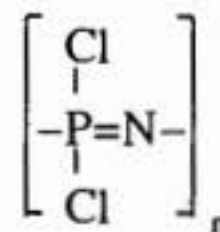
- Polyme vô cơ: mạch chính bao gồm những nguyên tố không phải là cacbon. Nếu phân tử có mạch nhánh là các gốc mạch cacbon thì gọi là polyme cơ nguyên tố.



polydimetylsiloxan

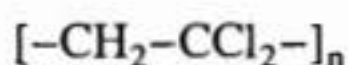


polyphotphat

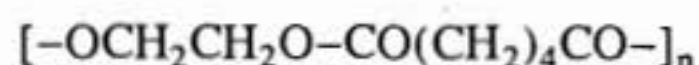


polyphotphonitriclorua

Danh pháp hay cách gọi tên của polyme là thêm tiếp đầu ngữ "poly" vào tên monome hoặc tên mắt xích cơ bản của phân tử:



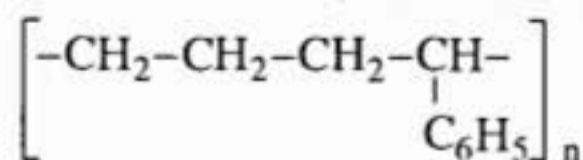
polyvinylidenclorua



polyetylenglycoladipat

Ở đây cũng có cách phân loại polyme theo nhóm chức hữu cơ có trong mạch chính phân tử như polyeste, polyuretan ...

Danh pháp của copolyme cũng được gọi đơn giản như polyme hoặc có thể thêm từ "co" ở giữa danh pháp (ít dùng):

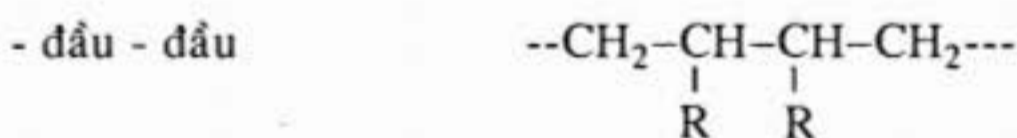
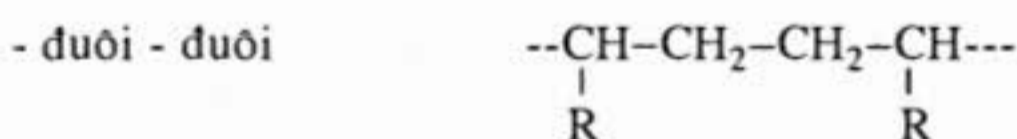
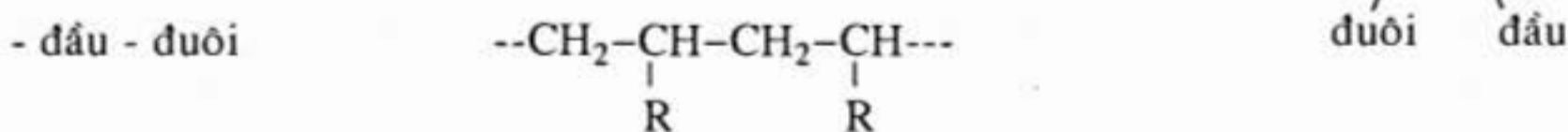


polyetylenstyren hay polyetylen-co-styren

3- Theo cấu trúc mạch phân tử:

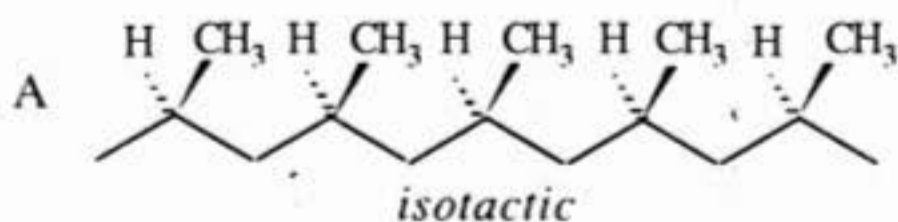
- Polyme không có mạch nhánh: A-A-A-A----

Phân tử thường có cấu trúc ziczăc hay xoắn. Nếu monome là etylen thế, tạo thành cacbon quang hoạt trong phân tử và có trật tự sắp xếp phân tử khác nhau: $\text{CH}_2=\text{CHR}$

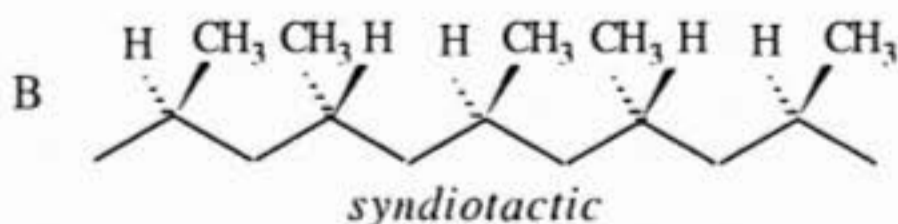


Khi trong phân tử polyme xuất hiện cacbon bất đối xứng (cacbon *chiral*) gây ra tính quang hoạt do cách phân bố các nhóm thế khác nhau trong phân tử do C có cấu hình *R* hay *S* trong phân tử:

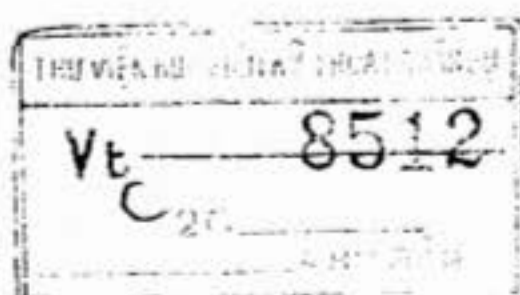
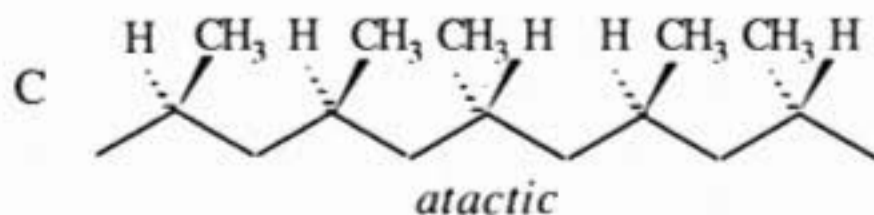
Nếu phân tử có cấu trúc của cùng một cấu hình *R* hay *S* hay các nhóm thế ở cùng một phía của mặt phẳng phân tử gọi là polyme *isotactic*:



Nếu phân tử có cấu trúc luân phiên của cấu hình *R* và *S* gọi là polyme *syndiotactic*:

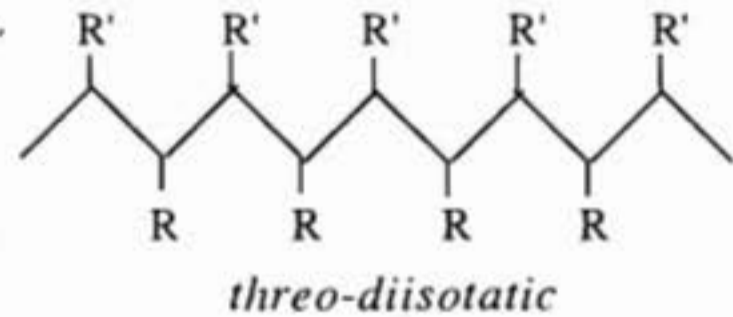
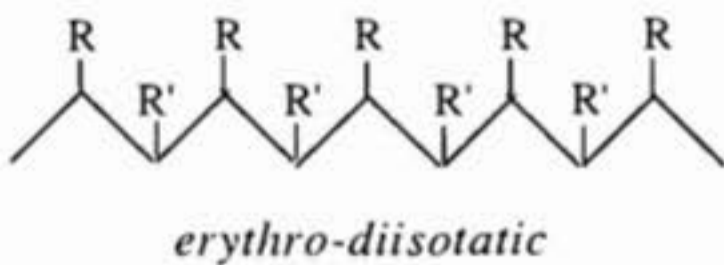


Nếu phân tử có sự phân bố lộn xộn của cấu hình gọi là polyme *atactic*.



Các polyme này gọi chung là polyme điều hòa lập thể.

Nếu mạch có hai cấu hình ở một mắt xích từ monome $R-CH=CH-R'$, cấu trúc polyme phụ thuộc vào trật tự sắp xếp các cấu hình mà còn phụ thuộc vào cấu trúc hình học của monome ban đầu: từ *cis*-monome cho *erythro-diisotactic*, từ *trans*-monome cho *threo-diisotactic*.



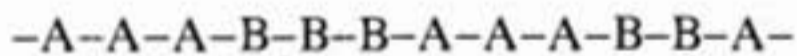
Trong phân tử copolyme, trật tự kết hợp các monome với nhau phụ thuộc vào khả năng của các monome, hoặc có khả năng kết hợp theo từng đoạn mạch cùng loại:



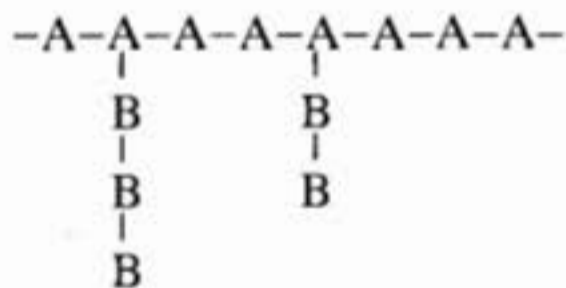
hoặc lộn xộn:



Trong trường hợp các monome kết hợp theo từng đoạn mạch cùng loại gọi là copolyme khối:

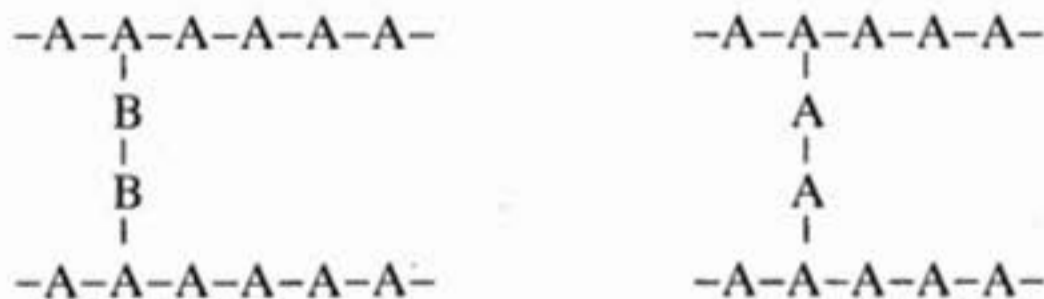


hoặc phân tử mạch chính chỉ gồm một loại monome còn mạch nhánh gồm một monome khác:



gọi là copolyme ghép.

- Polyme mạch không gian ba chiều: Polyme có những liên kết ngang hay liên kết cầu giữa các mạch phân tử:



Trong công nghiệp, các polyme thường được dùng các tên riêng.

1.4. SỰ KHÁC NHAU GIỮA HỢP CHẤT CAO VÀ THẤP PHÂN TỬ

Sự chuyển từ hợp chất thấp phân tử tới hợp chất cao phân tử gây ra những tính chất khác nhau về chất chứ không phải chỉ có sự khác nhau về khối lượng phân tử, bởi vì cũng có những sự khác nhau về chất giữa những phân tử có khối lượng phân tử giống nhau hay ngược lại. Chẳng hạn, chất đường có khối lượng 1000 là chất thấp phân tử, trong khi đó parafin có khối lượng 1000 lại là hợp chất cao phân tử.

Về quan điểm hoá học, hợp chất cao phân tử không khác với hợp chất thấp phân tử. Các polyme như cao su, polyvinylclorua cũng có những tính chất về những nhóm chức như những hợp chất thấp phân tử tương ứng, tất nhiên, về khả năng phản ứng hoá học của các nhóm chức trong phân tử polyme xảy ra chậm hơn và có khi không đến cùng, đồng thời, có thể có các quá trình phụ làm thay đổi bản chất của nhóm chức ngăn cản quá trình chính và chất cao phân tử ít bị thay đổi tính chất khi có tác dụng của một lượng nhỏ tác nhân bên ngoài, nghĩa là trơ về hoá học hơn.

Sự khác nhau cơ bản giữa cao và thấp phân tử là tính chất vật lý. Các chất polyme có khối lượng phân tử lớn và lực tương tác giữa các mạch lớn cho nên nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tỷ khối cao hơn hợp chất thấp phân tử, nhất là đối với những polyme có tính phân cực lớn. Các phương pháp thăng hoa, kết tinh lại, chưng cất không dùng được cho hợp chất cao phân tử ngay trong những điều kiện chân không cao. Người ta không thể dùng các phương pháp trên để tinh chế hợp chất cao phân tử mà chỉ có thể loại các chất phụ thấp phân tử ra khỏi hợp chất cao phân tử và bản thân hợp chất cao phân tử là một hỗn hợp đồng đẳng phân tử, không phải là chất tinh khiết như hợp chất thấp phân tử. Cho nên khái niệm tinh khiết hoá học dùng cho polyme cũng khác với chất thấp phân tử.

Dung dịch polyme có độ nhớt cao, ngay trong dung dịch loãng của polyme cũng có độ nhớt cao hơn dung dịch đặc của chất thấp phân tử. Khả năng hoà tan của polyme chậm hơn và thường qua những trạng thái trung gian trước khi hoà tan, thậm chí có những polyme không tan trong bất kỳ dung môi nào.

Khi loại dung môi ra khỏi dung dịch polyme, người ta không thu được những tinh thể như chất thấp phân tử, mà chỉ thu được màng polyme, nếu cho dung dịch polyme chảy qua những lỗ nhỏ thì lại thu được sợi polyme. Sợi và màng cũng thu được ngay từ polyme nóng chảy.

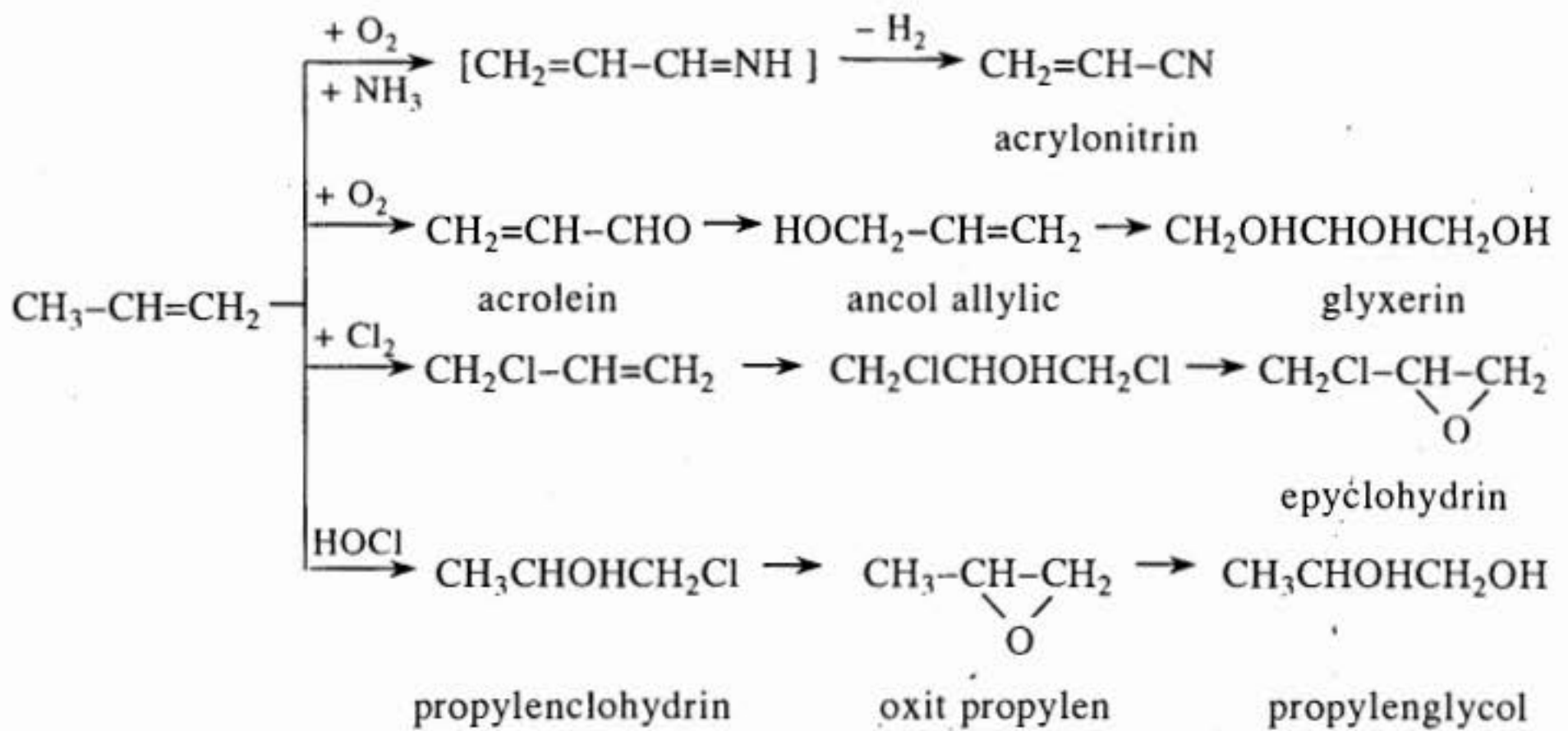
Các sợi, màng hay vật phẩm khác từ hợp chất cao phân tử có độ bền cơ học khác nhau, rất khác với hợp chất thấp phân tử, đặc biệt phụ thuộc vào độ uốn dẻo, hình dạng, cấu trúc và bản chất phân bố tương hỗ của các phân tử, cũng như vào nhiệt độ. Khi có tác dụng của lực bên ngoài lên polyme, sự biến dạng hoàn toàn không xảy ra ngay như ở chất thấp phân tử mà phải trải qua một thời gian trung gian, thời gian này càng lớn nếu nhiệt độ càng thấp. Ở một số polyme như cao su lại có tính biến dạng thuận nghịch gấp hàng nghìn lần sự biến dạng chất thấp phân tử.

1.5. MONOME - NGUYÊN LIỆU BAN ĐẦU CỦA POLYME

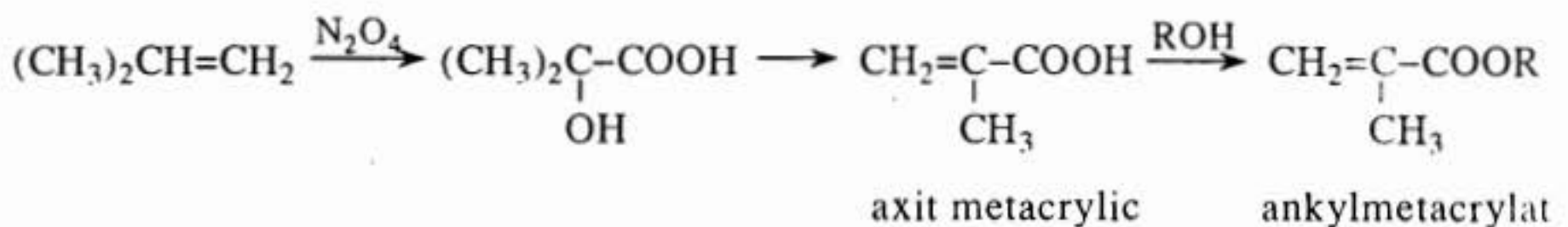
Monome là những hợp chất thấp phân tử chứa liên kết ngắn hoặc là những hợp chất vòng không bền, hoặc là những chất chứa những nhóm chức có khả năng phản ứng cao (không ít hơn hai nhóm chức). Các hợp chất này tạo thành polyme bằng phản ứng trùng hợp hay trùng ngưng hoặc những dạng phản ứng khác.

Nhiều monome đơn giản có nhiều ứng dụng nhất thu được trực tiếp từ khí thiên nhiên hay của quá trình chưng cất dầu mỏ như etylen, propylen, butylen. Các monome này đã tổng hợp nên một lượng khá lớn polyme thông dụng như polyetylen (PE), polypropylen, polybutylen, dưới dạng chất dẻo hay cao su, ở dạng polyme hay copolyme.

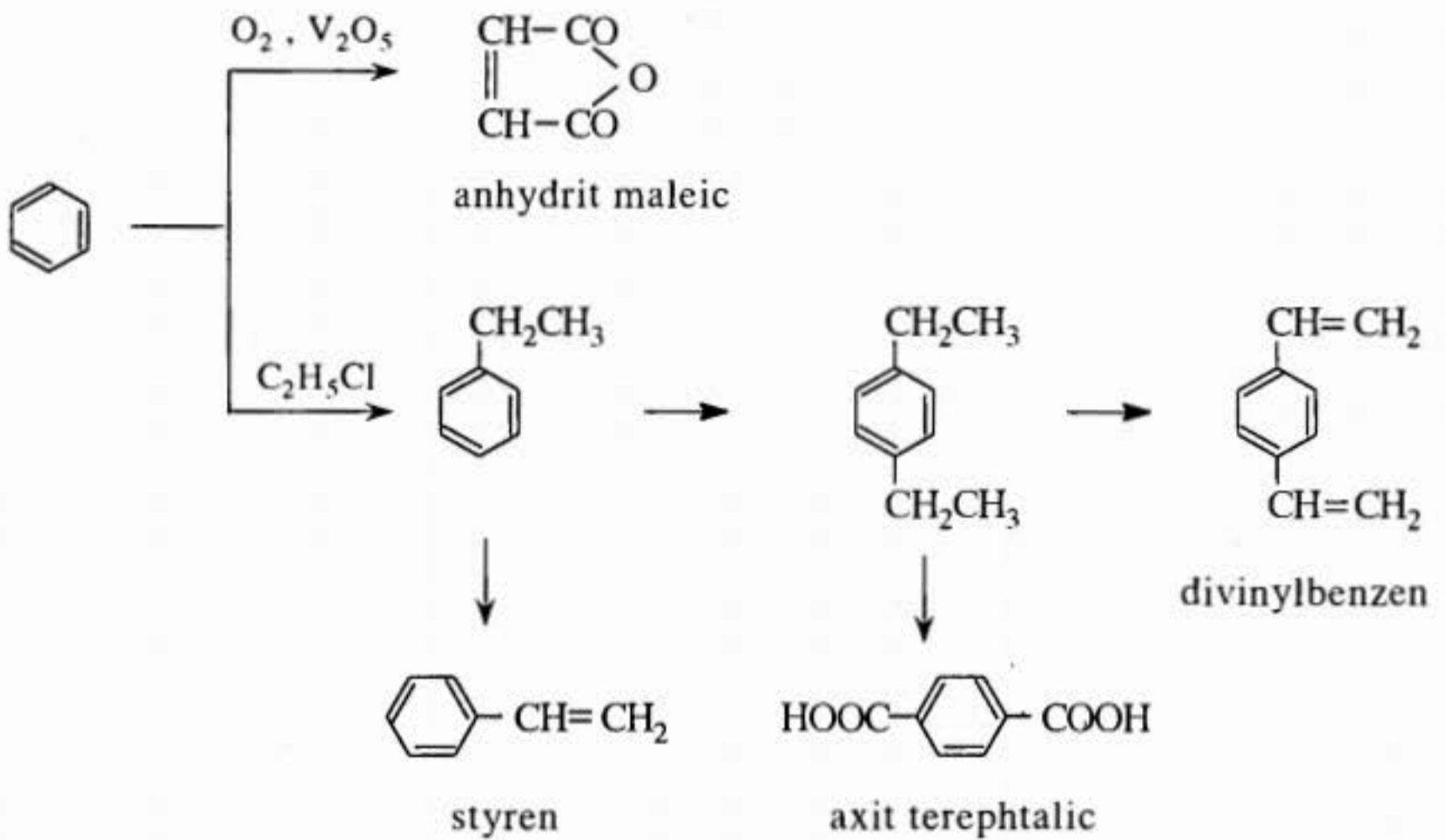
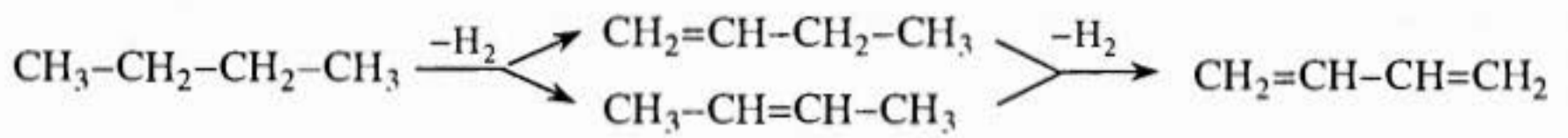
Các monome này cũng là nguồn nguyên liệu để tổng hợp ra nhiều monome khác bằng những phản ứng hữu cơ thông thường. Chẳng hạn, từ propylen có thể thu được các monome sau:



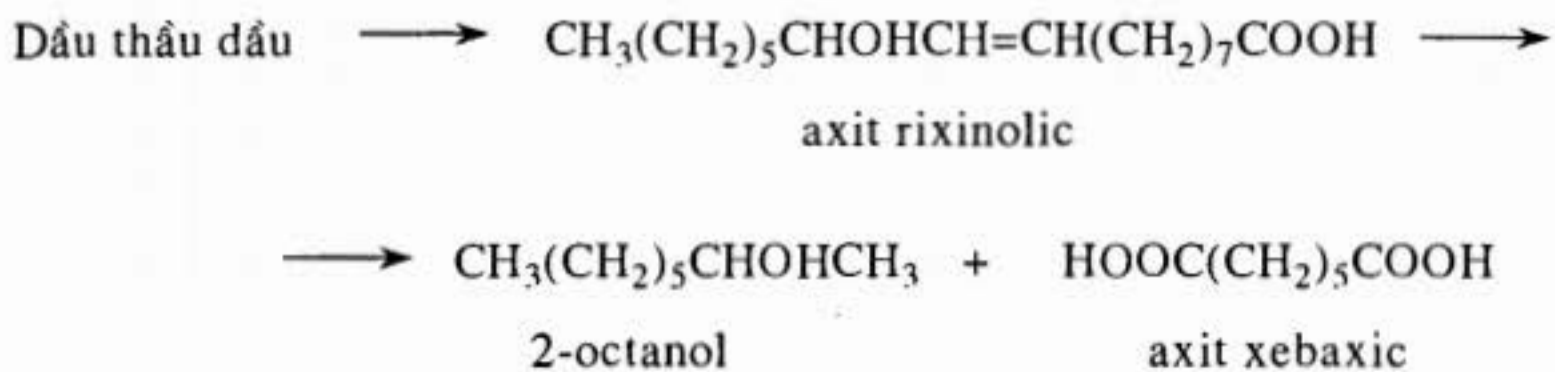
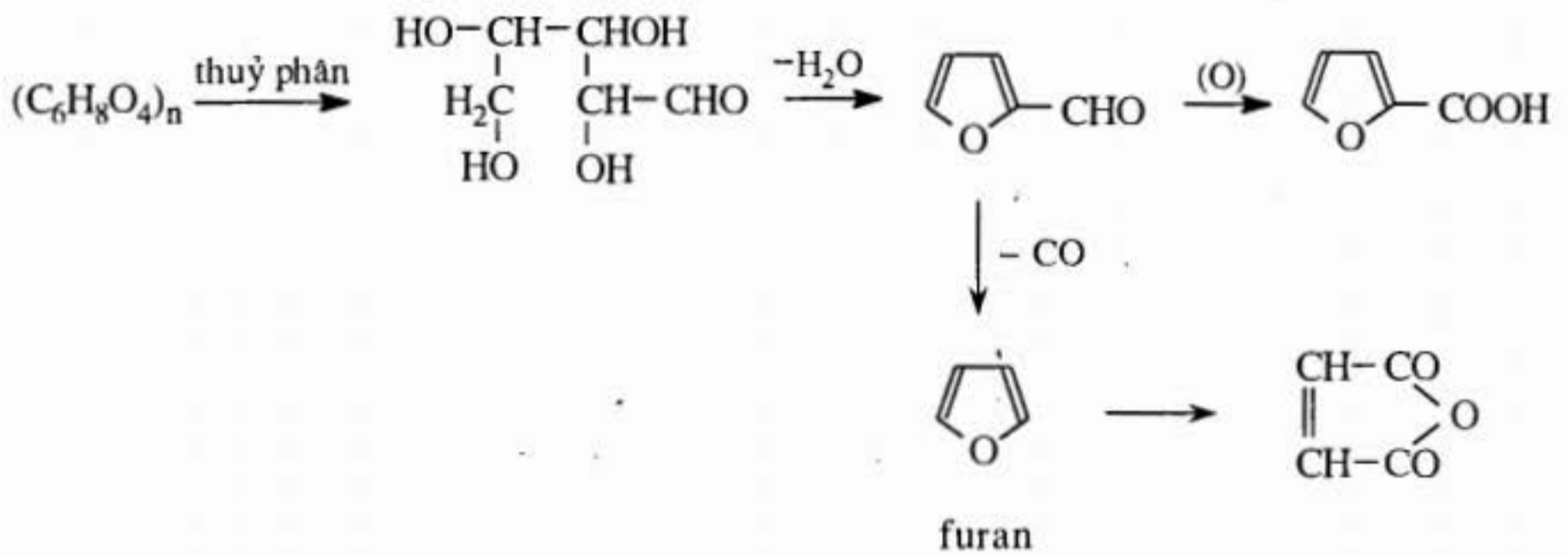
và từ isobutylen:



Các monome cũng được điều chế từ các sản phẩm hoá học lấy từ dầu mỏ, than trong công nghiệp:



Một số lớn monome cũng thu được từ sản phẩm nông nghiệp hay thực vật, chẳng hạn:



Bảng 1.1. Tính chất của một số monome

Monome	t_{nc} , °C	t_s , °C	Tỷ khối g/cm ³
Etylen	-169,4	-103,7	0,57 (ở -104°C)
Isobutylen	-110,3	-6,9	0,60002
Isopren	-146,7	32,6	0,6805
Cloropren	-	59,3	0,9583
1,3-butadien	-108	-4,5	0,6274
Styren	-30,6	145,2	0,906
Vinylaxetat	-100,2	72,3	0,0342
Vinylcacbazol	67	110	1,094
Vinylclorua	-153,7	-13,8	-
Vinylidenclorua	-122,5	31,8	1,2199
Tetrafloetylen	-143,5	-76,3	1,519
Axit metacrylic	16	161	1,0153
Metylmetylacrylat	-48	101	0,945
Axit acrylic	14	141	1,6487
Acrylonitrin	-82	78,5	0,8064
1,6-Hexadiol	42	250	-
Glyxerin	20	200	1,262
Axit adipic	153	-	-
Anhydrit phtalic	131,6	195	-
Axit terephtalic	300 thăng hoa	-	-
Caprolactam	65 - 68	127 - 133	-
Axit aminoenantic	105	-	-
Hexametylendiamin	42	204	-