

Chuyên đề: Tính chất hóa học của Polyme

Polyme có thể tham gia vào các phản ứng hóa học tương tự như các phân tử nhỏ (monome) tạo ra chúng. Tuy nhiên, các phản ứng này có thể xảy ra theo hai hướng chính: giữ nguyên mạch polyme hoặc làm thay đổi (cắt đứt) mạch polyme. Việc hiểu rõ hai loại phản ứng này là rất quan trọng để nắm vững tính chất và ứng dụng của vật liệu polyme.

I. Phản ứng giữ nguyên mạch polyme

Đây là các phản ứng hóa học chỉ xảy ra ở các nhóm chức hoặc các nguyên tử nằm trên mạch nhánh (nhóm thế) hoặc các liên kết đôi trên mạch chính mà không làm thay đổi độ dài của mạch cacbon chính.

1. Phản ứng thế vào nhóm chức của monome

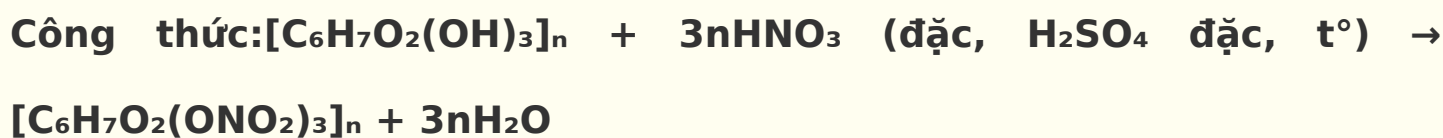
Các polyme có nhóm chức có khả năng phản ứng (như -OH, -Cl) có thể tham gia phản ứng thế mà không làm đứt mạch chính.

a. Phản ứng của xenlulozơ

Xenlulozơ có cấu trúc là một chuỗi các mắt xích β -glucozơ, mỗi mắt xích có 3 nhóm -OH tự do, nên nó có tính chất của một ancol đa chức.

• Ví dụ 1: Phản ứng với axit nitric (tạo xenlulozơ trinitrat)

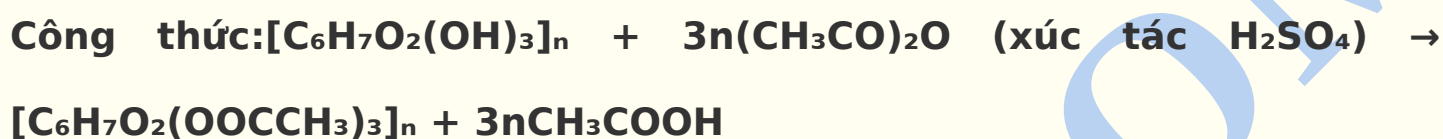
Phản ứng này dùng để sản xuất thuốc súng không khói.



Giải thích: Mỗi nhóm $-OH$ trong một mắt xích xenlulozơ phản ứng với axit nitric, tạo thành nhóm este nitrat ($-ONO_2$).

• **Ví dụ 2: Phản ứng với anhidrit axetic (tạo xenlulozơ triaxetat)**

Sản phẩm được dùng để sản xuất tơ axetat, phim ảnh.

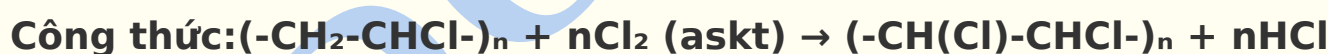


Giải thích: Nhóm $-OH$ phản ứng với anhidrit axetic để tạo thành nhóm este axetat ($-OOCCH_3$).

b. Phản ứng của poli(vinyl clorua) - PVC

• **Ví dụ: Phản ứng thế với Clo**

Sản phẩm (tơ clorin) bền với nhiệt và hóa chất hơn PVC, dùng làm vật liệu cách điện, sợi dệt vải chịu hóa chất.



Giải thích: Nguyên tử clo thế một nguyên tử hydro trên mạch chính của PVC.

2. Phản ứng cộng vào liên kết đôi trên mạch polyme

Các polyme không no (có chứa liên kết đôi $C=C$ trong mạch) có thể tham gia phản ứng cộng, tương tự như anken.

• **Ví dụ 1: Cao su thiên nhiên hoặc cao su buna cộng H_2**

Phản ứng làm mất tính đàn hồi của cao su, tạo ra một polyme no tương tự polietilen.

Công thức (với cao su isopren): $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n + n\text{H}_2 \text{ (Ni, t}^\circ\text{)} \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

Giải thích: Hidro cộng vào các liên kết đôi C=C, chuyển polyme không no thành polyme no.

- **Ví dụ 2: Cao su buna cộng Cl₂ hoặc Br₂**

Phản ứng này dùng để chứng minh tính không no của cao su.

Công thức (với cao su buna): $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n + n\text{Br}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-)_n$

Giải thích: Dung dịch brom cộng vào liên kết đôi trên mạch cao su, làm mất màu dung dịch brom.

3. Phản ứng lưu hóa cao su

Đây là một dạng phản ứng đặc biệt giúp cải thiện tính chất của cao su. Phản ứng này tạo ra các cầu nối disunfua (-S-S-) giữa các mạch polyme, tạo thành một mạng lưới không gian ba chiều.

Bản chất: Đun nóng cao su thiên nhiên hoặc cao su tổng hợp với lưu huỳnh ở nhiệt độ thích hợp (khoảng 150°C). Lưu huỳnh sẽ phản ứng với các liên kết đôi trên các mạch polime khác nhau, tạo thành các cầu nối.

Mô tả: Hai hay nhiều mạch poliisopren được nối với nhau bằng các cầu nối -S-S-.

Kết quả: Cao su lưu hóa có tính đàn hồi tốt hơn, chịu nhiệt, chịu mài mòn và khó tan trong dung môi hơn cao su thường.

II. Phản ứng phân cắt mạch polyme (Phản ứng giải trùng hợp)

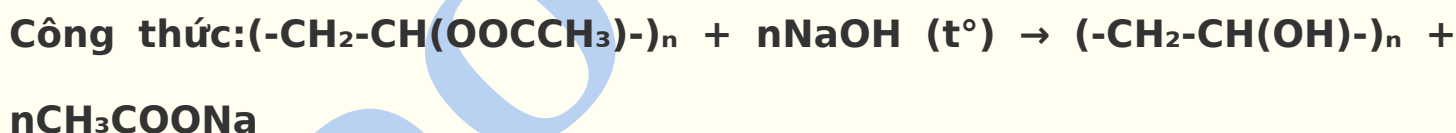
Đây là các phản ứng làm gãy các liên kết trong mạch chính, dẫn đến giảm khối lượng phân tử của polyme. Các polyme có thể bị phân cắt mạch bởi nhiệt, ánh sáng, oxi, ozon, axit, bazơ, hoặc enzyme.

1. Phản ứng thủy phân

Các polyme có chứa các nhóm chức dễ bị thủy phân như este, amit (peptit), axetal (glicozit) trong mạch chính sẽ bị phân cắt mạch khi có mặt axit, bazơ hoặc enzyme làm xúc tác.

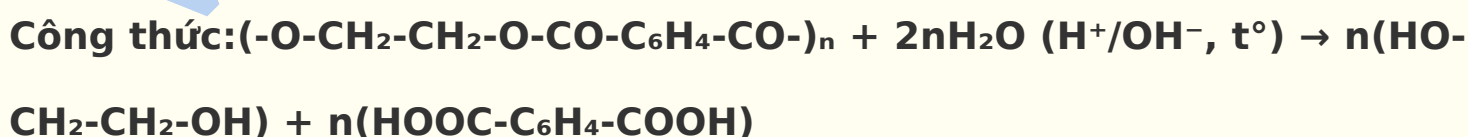
a. Polyme có nhóm chức este

- **Ví dụ 1: Thủy phân poli(vinyl axetat) (PVA)**



Giải thích: Nhóm este ở mạch nhánh bị thủy phân tạo ra poli(vinyl ancol) và natri axetat. Lưu ý: Phản ứng này không cắt mạch chính.

- **Ví dụ 2: Thủy phân polieste (Tơ lapsan - PET)**



Giải thích: Liên kết este trong mạch chính bị cắt đứt, tạo ra các monome ban đầu là etylen glicol và axit terephthalic.

b. Polyme có nhóm chức amit

• Ví dụ 1: Thủy phân Nilon-6

Công thức: $(-\text{NH}-[\text{CH}_2]_5-\text{CO}-)_n + n\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+/\text{OH}^-, t^\circ) \rightarrow n(\text{H}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_5-\text{COOH})$

Giải thích: Liên kết amit ($-\text{CO}-\text{NH}-$) trong mạch chính bị thủy phân, tạo lại monome ban đầu là axit ϵ -aminocaproic.

• Ví dụ 2: Thủy phân Nilon-6,6

Công thức: $(-\text{NH}-[\text{CH}_2]_6-\text{NH}-\text{CO}-[\text{CH}_2]_4-\text{CO}-)_n + 2n\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+/\text{OH}^-, t^\circ) \rightarrow n(\text{H}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_6-\text{NH}_2) + n(\text{HOOC}-[\text{CH}_2]_4-\text{COOH})$

Giải thích: Cả hai loại liên kết amit đều bị cắt, tạo ra hexametylenđiamin và axit adipic.

c. Polyme loại polisaccarit

• Ví dụ: Thủy phân tinh bột hoặc xenlulozơ

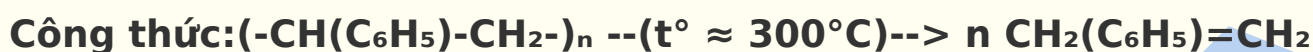
Công thức: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+, t^\circ \text{ hoặc enzyme}) \rightarrow n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
(glucozơ)

Giải thích: Các liên kết glicozit giữa các mắt xích glucozơ bị phá vỡ bởi nước, giải phóng các phân tử glucozơ.

2. Phản ứng nhiệt phân (Đề polime hóa)

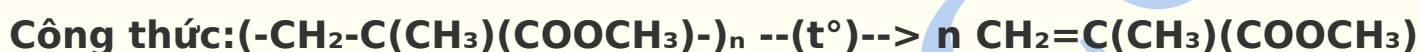
Nhiều polyme khi bị đun nóng đến nhiệt độ cao trong điều kiện không có không khí sẽ bị phân hủy, cắt mạch thành các đoạn nhỏ hơn và có thể tái tạo lại monome ban đầu.

- **Ví dụ 1: Nhiệt phân Polistiren (PS)**



Giải thích: Mạch polyme bị cắt và tái tạo lại monome stiren.

- **Ví dụ 2: Nhiệt phân Poli(metyl metacrylat) - Thủy tinh hữu cơ**



Giải thích: Quá trình giải trùng hợp gần như hoàn toàn, thu lại monome metyl metacrylat.

3. Phản ứng oxi hóa cắt mạch

Các tác nhân oxi hóa mạnh (O_2 , O_3 , KMnO_4 ,...) có thể tấn công vào các liên kết C-C hoặc C=C trên mạch polyme, gây ra hiện tượng cắt mạch và làm suy giảm tính chất cơ lý của vật liệu (lão hóa).

- **Ví dụ: Cao su bị lão hóa**

Bản chất: Oxi không khí, ozon tấn công vào các liên kết đôi C=C trong phân tử cao su, làm cắt mạch polime. Kết quả là cao su trở nên cứng, giòn và mất tính đàn hồi.

Mô tả: $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n + [\text{O}] \text{ (từ } \text{O}_2, \text{O}_3) \rightarrow \text{Các sản phẩm mạch ngắn hơn (xeton, anđehit, axit...)}$

III. Bảng tổng kết so sánh

Tiêu chí	Phản ứng giữ nguyên mạch	Phản ứng phân cắt mạch
Bản chất	Phản ứng xảy ra ở nhóm thế hoặc liên kết bội trên mạch, không ảnh hưởng đến liên kết của mạch chính.	Phản ứng phá vỡ các liên kết hóa học trên mạch chính của polyme.
Mạch polyme	Độ dài mạch chính được bảo toàn.	Mạch chính bị cắt ngắn thành các đoạn nhỏ hơn hoặc thành monome.
Khối lượng phân tử	Thay đổi không đáng kể hoặc tăng lên (lưu hóa, cộng hợp).	Giảm đi đáng kể.
Ví dụ điển hình	- Xenlulozơ + HNO_3 - Cao su + H_2/Br_2 - Lưu hóa cao su	- Thủy phân nilon, polieste, tinh bột - Nhiệt phân PS, PMMA - Oxi hóa cao su