

Bài 17

VẬT LIỆU POLIME

- Biết khái niệm về : chất dẻo, vật liệu composit, cao su, tơ sợi và keo dán.
- Biết thành phần, tính chất, ứng dụng của một số vật liệu polime.

I – CHẤT DÈO

1. Khái niệm

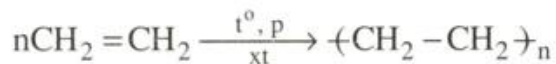
Nếu hơ nóng một số đồ dùng bằng nhựa như thước, vỏ bút bi,... và uốn cong đi, rồi để nguội thì chúng vẫn giữ nguyên dạng uốn cong đó. Nếu uốn cong một thanh kim loại, tự nó không thẳng lại được. Tính chất đó được gọi là tính dẻo. Vậy : Tính dẻo là tính bị biến dạng khi chịu tác dụng của nhiệt, áp lực bên ngoài và vẫn giữ nguyên được sự biến dạng đó khi thôi tác dụng.

Chất dẻo là những vật liệu polime có tính dẻo.

Thành phần cơ bản của chất dẻo là polime. Ngoài ra còn có các thành phần phụ thêm : chất dẻo hoá, chất độn để tăng khối lượng của chất dẻo, chất màu, chất ổn định,...

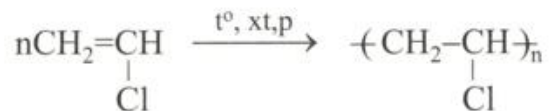
2. Một số polime dùng làm chất dẻo

a) Polietilen (PE)



PE là chất dẻo mềm, nóng chảy ở nhiệt độ lớn hơn 110°C, có tính trơ tương đối của ankan mạch dài, được dùng làm màng mỏng, bình chứa, túi đựng,...

b) Poli(vinyl clorua), (PVC)



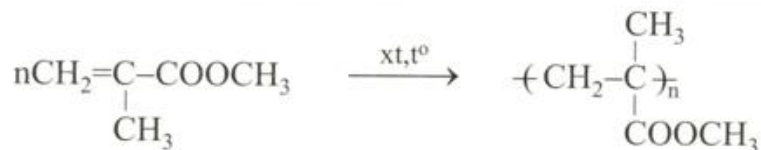
PVC là chất vô định hình, cách điện tốt, bền với axit, được dùng làm vật liệu điện, ống dẫn nước, vải che mưa, da giả,...



Hình 4.2. Ống dẫn được làm từ PVC

c) **Poli(metyl metacrylat)**

Poli(metyl metacrylat) được điều chế từ metyl metacrylat bằng phản ứng trùng hợp :

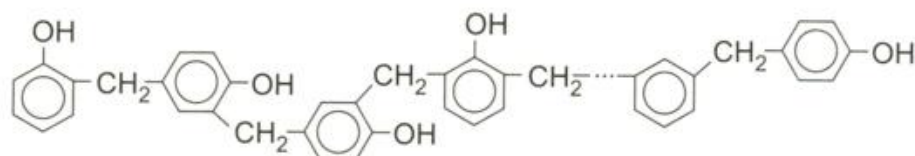


Poli(metyl metacrylat) có đặc tính trong suốt cho ánh sáng truyền qua tốt (trên 90%) nên được dùng để chế tạo thủy tinh hữu cơ plexiglas (xem tư liệu).

d) **Poli(phenol–fomanđehit) (PPF)**

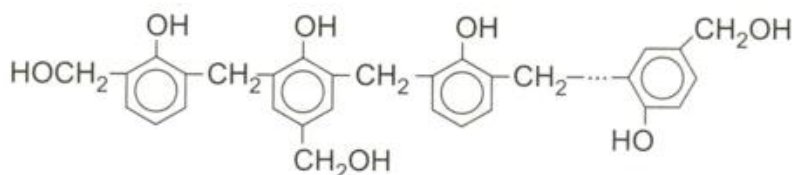
PPF có 3 dạng : nhựa novolac, nhựa rezol, nhựa rezit.

Nhựa novolac : Đun nóng hỗn hợp fomanđehit và phenol lấy dư với xúc tác axit được nhựa novolac (mạch không phân nhánh) :



Nhựa novolac là chất rắn, dễ nóng chảy, dễ tan trong một số dung môi hữu cơ, dùng để sản xuất vecni, sơn,...

Nhựa rezol : Đun nóng hỗn hợp phenol và fomanđehit theo tỉ lệ mol 1: 1,2 có xúc tác là kiềm ta được nhựa rezol (mạch không phân nhánh), nhưng có một số nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ còn tự do ở vị trí số 4 hoặc 2 của nhân benzen :



Nhựa rezol là chất rắn, dễ nóng chảy, tan trong nhiều dung môi hữu cơ dùng để sản xuất sơn, keo và nhựa rezit,...

Nhựa rezit : Khi đun nóng nhựa rezol ở nhiệt độ 150°C thu được nhựa có cấu trúc mạng lưới không gian (xem bài 16 mục III.2c) gọi là nhựa rezit hay còn gọi là bakelit. Nhựa rezit không nóng chảy, không tan trong nhiều dung môi hữu cơ. Để chế tạo đồ vật, người ta trộn nhựa rezol với phụ gia ngay trong khuôn rồi đun nóng đến 150°C. Khi nguội sẽ thu được đồ vật với hình dạng định sẵn. Bằng cách đó người ta chế tạo ra được các vỏ máy, các dụng cụ cách điện, ...

3. Khái niệm về vật liệu compozit

Khi tổ hợp polime với chất độn thích hợp có thể thu được một vật liệu mới có tính chất của polime và của chất độn, nhưng độ bền, độ chịu nhiệt,... của vật liệu tăng lên rất nhiều so với polime thành phần. Vật liệu ấy gọi là vật liệu compozit.

Vật liệu compozit là vật liệu gồm polime làm nhựa nền tổ hợp với các vật liệu vô cơ và hữu cơ khác.

Thành phần của vật liệu compozit gồm chất nền là polime và chất độn, ngoài ra còn các chất phụ gia khác. Chất độn phân tán vào chất nền nhưng chúng không hoà tan vào nhau.

Các chất nền có thể là nhựa nhiệt dẻo hay nhựa nhiệt rắn. Chất độn có thể là chất sợi (bông, đay, sợi poliamit, amiăng, sợi thuỷ tinh,...) hoặc chất bột (silicat, bột nhẹ (CaCO_3), bột "tan" ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)),...

Trong vật liệu compozit, polime và chất độn tương hợp tốt với nhau làm tăng tính rắn, bền, chịu nhiệt của vật liệu.

II – TƠ

1. Khái niệm

Tơ là những vật liệu polime hình sợi dài và mảnh với độ bền nhất định.

Trong tơ, những phân tử polime có mạch không phân nhánh sắp xếp song song với nhau. Polime đó phải rắn, tương đối bền với nhiệt, với các dung môi thông thường, mềm, dai, không độc và có khả năng nhuộm màu.

2. Phân loại

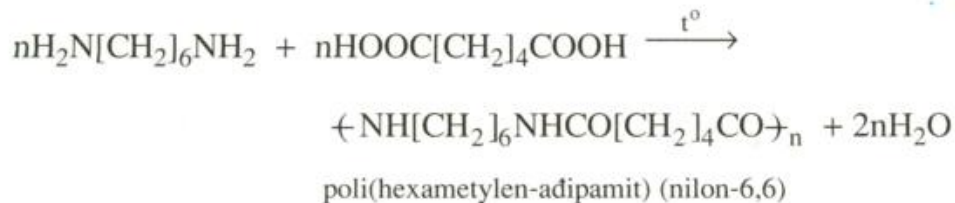
Tơ được chia thành 2 loại :

- a) *Tơ thiên nhiên* (sẵn có trong thiên nhiên) như bông, len, tơ tằm.
- b) *Tơ hoá học* (chế tạo bằng phương pháp hoá học) : được chia làm hai nhóm
 - Tơ tổng hợp (chế tạo từ các polime tổng hợp) như các tơ poliamit (nilon, capron), tơ vinylic (vinilon).
 - Tơ bán tổng hợp hay tơ nhân tạo (xuất phát từ polime thiên nhiên nhưng được chế biến thêm bằng phương pháp hoá học) như tơ visco, tơ xenlulozơ axetat,...

3. Một số loại tơ tổng hợp thường gặp

a) Tơ nilon-6,6

Tơ nilon-6,6 thuộc loại tơ poliamit vì các mắt xích nối với nhau bằng các nhóm amit $-\text{CO}-\text{NH}-$. Nilon-6,6 được điều chế từ hexametylendiamin $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_6\text{NH}_2$ và axit adipic (axit hexandioic) :



Tơ nilon-6,6 có tính dai bền, mềm mại óng mượt, ít thấm nước, giặt mau khô nhưng kém bền với nhiệt, với axit và kiềm.

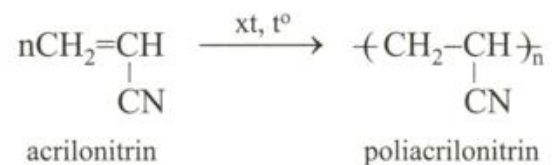
Tơ nilon-6,6 cũng như nhiều loại tơ poliamid khác được dùng để dệt vải may mặc, vải lót săm lốp xe, dệt bút tất, bện làm dây cáp, dây dù, đan lưới,...

b) Tơ lapsan

Tơ lapsan thuộc loại tơ polieste được tổng hợp từ axit terephtalic và etylen glicol. Tơ lapsan rất bền về mặt cơ học, bền đối với nhiệt, axit, kiềm hơn nilon, được dùng để dệt vải may mặc.

c) Tơ nitron (hay olon)

Tơ nitron thuộc loại tơ vinylic được tổng hợp từ vinyl xianua (hay acrilonitrin) nên được gọi là poliacrilonitrin :



Tơ nitron dai, bền với nhiệt và giữ nhiệt tốt nên thường được dùng để dệt vải may quần áo ấm hoặc bện thành sợi “len” đan áo rét.

III – CAO SU

1. Khái niệm

Kéo căng sợi dây cao su rồi buông tay ra, sợi dây trở lại với kích thước cũ, người ta nói : cao su có tính đàn hồi. Tính đàn hồi là tính biến dạng khi chịu lực tác dụng bên ngoài và trở lại dạng ban đầu khi lực đó thôi tác dụng.

Cao su là vật liệu polime có tính đàn hồi.

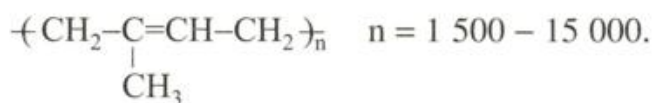
Có hai loại cao su : Cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp.

2. Cao su thiên nhiên

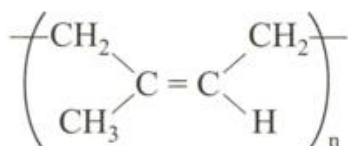
Cao su thiên nhiên lấy từ mủ cây cao su. Cây cao su có tên khoa học là *Hevea brasiliensis*, có nguồn gốc từ Nam Mỹ, được trồng ở nhiều nơi trên thế giới và nhiều tỉnh ở nước ta.

a) *Cấu trúc*

Cao su thiên nhiên là polime của isopren :



Nghiên cứu nhiễu xạ tia X cho biết các mắt xích isopren đều có cấu hình *cis* như sau :



Hình 4.3.

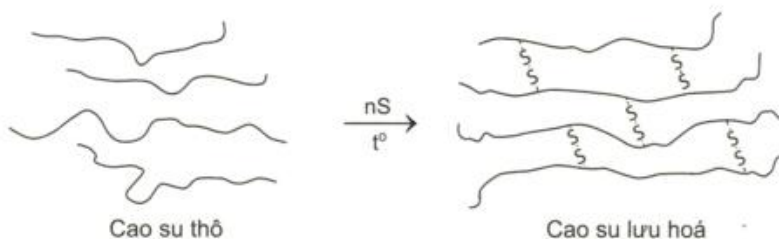
Lốp ô tô được sản xuất từ cao su

b) *Tính chất và ứng dụng*

Cao su thiên nhiên có tính chất đàn hồi, không dẫn nhiệt và điện, không thấm khí và nước, không tan trong nước, etanol,... nhưng tan trong xăng và benzen.

Do có liên kết đôi trong phân tử polime, cao su thiên nhiên có thể tham gia các phản ứng cộng H_2 , HCl , Cl_2 ,... và đặc biệt có tác dụng với lưu huỳnh cho cao su lưu hoá. Cao su lưu hoá có tính đàn hồi, chịu nhiệt, lâu mòn, khó tan trong dung môi hơn cao su không lưu hoá.

Bản chất của quá trình lưu hoá (đun nóng ở 150°C hỗn hợp cao su và lưu huỳnh với tỉ lệ khoảng 97 : 3 về khối lượng) là tạo ra cầu nối $-\text{S}-\text{S}-$ giữa các mạch phân tử cao su làm cho chúng trở thành mạng không gian (hình 4.4).



Hình 4.4. Sơ đồ lưu hoá cao su

Cao su có tính đàn hồi vì mạch phân tử có cấu hình *cis*, có độ gấp khúc lớn. Bình thường, các mạch phân tử này xoắn lại hoặc cuộn lại vô trật tự. Khi bị kéo căng, các mạch phân tử cao su duỗi ra có trật tự hơn theo chiều kéo. Khi buông ra các mạch phân tử lại trở về hình dạng ban đầu.

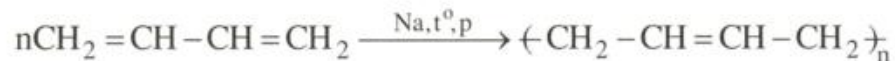
3. Cao su tổng hợp

Cao su tổng hợp là loại vật liệu polime tương tự cao su thiên nhiên, thường được điều chế từ các ankadien bằng phản ứng trùng hợp.

Có nhiều loại cao su tổng hợp, trong đó có một số loại thông dụng sau đây :

a) Cao su buna

Cao su buna chính là polibutađien tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp buta-1,3-đien có mặt Na :

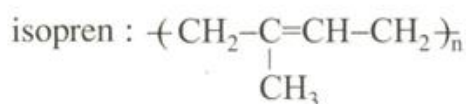


Cao su buna có tính đàn hồi và độ bền kém cao su thiên nhiên.

Khi đồng trùng hợp buta-1,3-đien với stiren $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ có mặt Na, ta được cao su buna-S có tính đàn hồi cao ; đồng trùng hợp buta-1,3-đien với acrilonitrin $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ có mặt Na được cao su buna-N có tính chống dầu cao.

b) Cao su isopren

Khi trùng hợp isopren có hệ xúc tác đặc biệt, ta được poliisopren gọi là cao su



(Hiệu suất 70%, cấu hình *cis* chiếm $\approx 94\%$, gần giống cao su thiên nhiên).

Tương tự, người ta còn sản xuất policloropren



Các polime này đều có đặc tính đàn hồi nên được gọi là cao su cloropren và cao su floropren. Chúng bền với dầu mỡ hơn cao su isopren.

IV – KEO DÁN

1. Khái niệm

Keo dán (keo dán tổng hợp hoặc keo dán tự nhiên) là loại vật liệu có khả năng kết dính hai mảnh vật liệu giống nhau hoặc khác nhau mà không làm biến đổi bản chất các vật liệu được kết dính.

Bản chất của keo dán là có thể tạo ra màng hết sức mỏng, bền vững (kết dính nội) và bám chắc vào hai mảnh vật liệu được dán (kết dính ngoại).

2. Phân loại

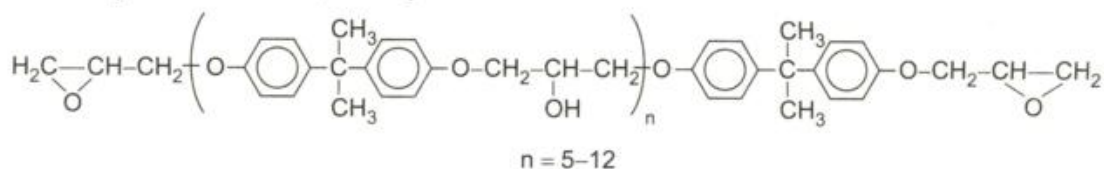
Có thể phân loại keo dán theo hai cách thông thường sau :

- Theo bản chất hoá học**, có keo dán hữu cơ như hồ tinh bột, keo epoxy,... và *keo dán vô cơ* như thuỷ tinh lỏng, matit vô cơ (hỗn hợp dẻo của thuỷ tinh lỏng với các oxit kim loại như ZnO, MnO, Sb₂O₃,...).
- Theo dạng keo**, có keo lỏng (như dung dịch hồ tinh bột trong nước nóng, dung dịch cao su trong xăng,...), *keo nhựa dẻo* (như matit vô cơ, matit hữu cơ, bitum,...) và *keo dán dạng bột hay bản mỏng* (chảy ra ở nhiệt độ thích hợp và gắn kết hai mảnh vật liệu lại khi để nguội).

3. Một số loại keo dán tổng hợp thông dụng

a) Keo dán epoxy

Keo dán epoxy gồm hai hợp phần : hợp phần chính là hợp chất hữu cơ chứa hai nhóm epoxy ở hai đầu, *thí dụ* :



Hợp phần thứ hai gọi là chất đóng rắn, thường là các “triamin” như :

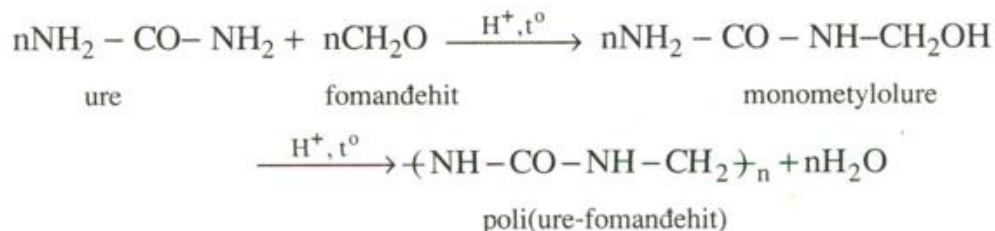


Khi cần dán mới trộn hai thành phần trên với nhau. Các nhóm amin sẽ phản ứng với các nhóm epoxy tạo ra polime mạng không gian bền chắc gắn kết hai vật cần dán lại.

Keo dán epoxy dùng để dán các vật liệu kim loại, gỗ, thuỷ tinh, chất dẻo trong các ngành sản xuất ô tô, máy bay, xây dựng và trong đời sống hàng ngày.

b) Keo dán ure–fomanđehit

Keo dán ure–fomanđehit được sản xuất từ poli(ure–fomanđehit). Poli(ure–fomanđehit) được điều chế từ ure và fomanđehit trong môi trường axit :



Khi dùng, phải thêm chất đóng rắn như axit oxalic HOOC–COOH, axit lactic CH₃CH(OH)–COOH,... để tạo polime mạng không gian, rắn lại, bền với dầu mỡ và một số dung môi thông dụng. Keo ure–fomanđehit dùng để dán các vật liệu bằng gỗ, chất dẻo.

4. Một số loại keo dán tự nhiên

a) Nhựa vá săm

Nhựa vá săm là dung dịch dạng keo của cao su thiên nhiên trong dung môi hữu cơ như toluen, xilen,... dùng để nối hai đầu săm và vá chỗ thủng của săm. Hiện nay còn có nhiều loại nhựa vá săm là keo dán tổng hợp chất lượng cao.

b) Keo hồ tinh bột

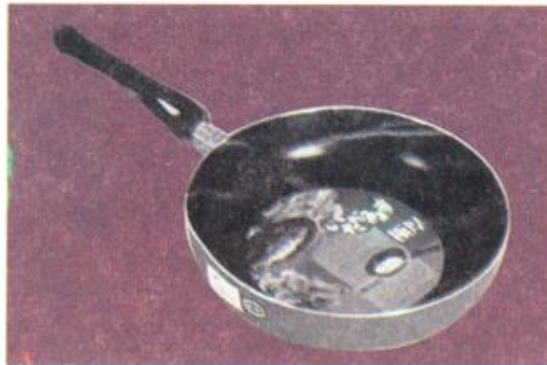
Trước kia người ta thường nấu tinh bột sắn hoặc tinh bột gạo nếp thành hồ tinh bột làm keo dán giấy. Keo hồ tinh bột hay bị thiu, mốc nên ngày nay người ta thay bằng keo dán tổng hợp, chẳng hạn như keo chế từ poli(vinyl ancol).

BÀI TẬP

1. Nhóm các vật liệu được chế tạo từ polime trùng ngưng là :
A. cao su ; nilon-6,6 ; tơ nitron
B. nilon -6,6 ; tơ lapsan ; thủy tinh plexiglas
C. tơ axetat ; nilon-6,6
D. nilon-6,6 ; tơ lapsan ; nilon-6.
2. a) Nêu những điểm giống và khác nhau chính giữa các vật liệu polime : Chất dẻo, tơ, cao su và keo dán.
b) Phân biệt chất dẻo và vật liệu compozit.
3. a) Viết phương trình hoá học các phản ứng từ metan điều chế ra : vinyl clorua, vinyl axetat ($\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$), acrilonitrin (vinyl xianua, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) và metyl acrylat ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$).
b) Hãy nêu một thí dụ (có viết phương trình các phản ứng) để chứng tỏ rằng có thể đi từ etilen để điều chế ra các monome nói trên với giá thành thấp hơn, giải thích.
c) Viết phương trình phản ứng trùng hợp mỗi monome ở trên và gọi tên polime tạo thành.
4. Phân tử khối trung bình của poli(hexametylen-đipamit) để chế tạo tơ nilon-6,6 là 30.000, của cao su tự nhiên là 105.000. Hãy tính số mắt xích (trị số n) trung bình của mỗi loại polime trên.
5. Một loại cao su lưu hoá chứa 2% lưu huỳnh. Hỏi cứ khoảng bao nhiêu mắt xích isopren có một cầu nối đisunfua $-\text{S}-\text{S}-$, giả thiết rằng S đã thay thế cho H ở nhóm metylen trong mạch cao su ?

Teflon có tên khoa học là poli(tetrafloetilen) $(CF_2-CF_2)_n$. Đó là loại polime nhiệt dẻo có tính bền cao với các dung môi và hoá chất. Nó bền trong khoảng nhiệt độ rộng từ $-190^\circ C$ đến $+300^\circ C$, có độ bền kéo cao ($245-315 kg/cm^2$) và đặc biệt có hệ số ma sát rất nhỏ và độ bền nhiệt cao, tới $400^\circ C$ mới bắt đầu thăng hoa, không nóng chảy, phân huỷ chậm. Teflon bền với môi trường hơn cả vàng và platin, không dẫn điện. Do các đặc tính quý đó, teflon được dùng để chế tạo các chi tiết máy dễ bị mài mòn mà không phải dùng chất bôi trơn (vì độ ma sát nhỏ), vỏ cách điện, chất tráng phủ lên chảo hoặc nồi để chống dính.

Teflon được sản xuất từ clorofom qua các giai đoạn sau :



Hình 4.5. Chảo chống dính nhờ được phủ một lớp teflon

THỦY TINH HỮU CƠ – PLEXIGLAS

Poli(metyl metacrylat) là loại chất nhiệt dẻo, rất bền, cứng, trong suốt. Do đó nó được gọi là thủy tinh hữu cơ hay plexiglas. Plexiglas không bị vỡ vụn khi va chạm và bền với nhiệt. Nó cũng bền với nước, axit, bazơ, xăng, ancol nhưng bị hoà tan trong benzen, đồng đẳng của benzen, este và xeton. Phân tử khối của plexiglas có thể tới 5.10^6 . Plexiglas có khối lượng riêng nhỏ hơn thủy tinh silicat, dễ pha màu và dễ tạo dáng ở nhiệt độ cao.

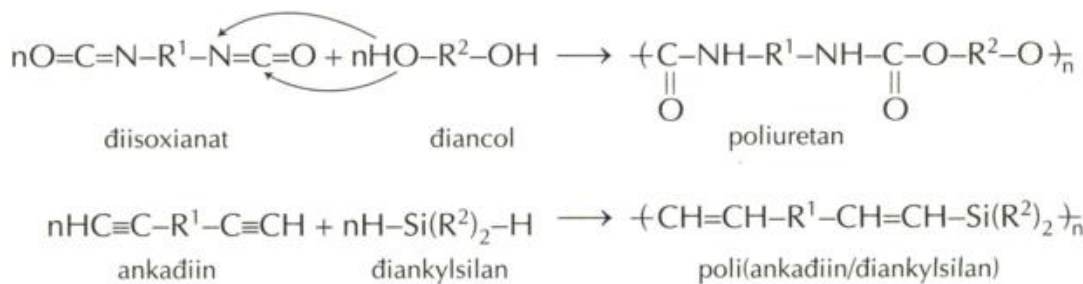
Với những tính chất ưu việt như vậy, plexiglas được dùng làm kính máy bay, ô tô, kính trong các máy móc nghiên cứu, kính xây dựng, đồ dùng gia đình, trong y học (dùng làm răng giả, xương giả), kính bảo hiểm,...

Nhiều nước sản xuất thủy tinh hữu cơ với những tên khác nhau :

acripet (Nhật), diakon (Anh), implex (Mĩ), vedril (Ý).

PHẢN ỨNG TRÙNG – CỘNG HỢP

Phản ứng trùng – cộng hợp là một trong 3 loại phản ứng điều chế polime. Phản ứng trùng – cộng hợp là phản ứng cộng hợp liên tiếp các monome lại với nhau thành polime. Thí dụ :



Điều kiện cần là các monome phải có hai nhóm chức cộng hợp được với nhau. Polime trùng - cộng hợp có nhiều ứng dụng làm chất xốp, cao su, pha sơn, keo dán.