

LE XUAN HIEN

**BIẾN ĐỔI HÓA HỌC
CAO SU THIÊN NHIÊN
VÀ ỨNG DỤNG**

HÀ NỘI

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**BỘ SÁCH CHUYÊN KHẢO
ỨNG DỤNG VÀ PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CAO**

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Chủ tịch Hội đồng:

GS. TSKH. NGUYỄN KHOA SƠN

Các uỷ viên:

1. GS. TSKH. Nguyễn Đông Anh,
2. GS. TSKH. Nguyễn Xuân Phúc,
3. PGS. TS. Trương Nam Hải,
4. GS. TSKH. Phạm Thượng Cát,
5. PGS. TS. Nguyễn Văn Tuyền.

Lời giới thiệu

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam là cơ quan nghiên cứu khoa học tự nhiên và công nghệ đa ngành lớn nhất cả nước có thể mạnh trong nghiên cứu cơ bản, nghiên cứu và phát triển công nghệ, điều tra tài nguyên thiên nhiên và môi trường Việt Nam. Viện tập trung một đội ngũ cán bộ nghiên cứu có trình độ cao, cơ sở vật chất kỹ thuật hiện đại đáp ứng các yêu cầu nghiên cứu và thực nghiệm của nhiều ngành khoa học tự nhiên và công nghệ.

Trong suốt 35 năm xây dựng và phát triển, nhiều công trình và kết quả nghiên cứu có giá trị của Viện đã ra đời phục vụ đắc lực cho sự nghiệp xây dựng và bảo vệ Tổ quốc. Để tổng hợp và giới thiệu có hệ thống ở trình độ cao các công trình và kết quả nghiên cứu tới bạn đọc trong nước và quốc tế, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam quyết định xuất bản bộ sách chuyên khảo. Bộ sách tập trung vào bốn lĩnh vực sau:

- Ứng dụng và phát triển công nghệ cao;
- Tài nguyên thiên nhiên và môi trường Việt Nam;
- Biển và công nghệ biển;
- Giáo trình đại học và sau đại học.

Tác giả của các chuyên khảo là những nhà khoa học đa ngành của Viện hoặc các cộng tác viên đã từng hợp tác nghiên cứu

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam xin trân trọng giới thiệu tới các quý độc giả bộ sách này và hy vọng bộ sách chuyên khảo sẽ là tài liệu tham khảo bổ ích, có giá trị phục vụ cho công tác nghiên cứu khoa học, ứng dụng công nghệ, đào tạo đại học và sau đại học.

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Mục lục

Lời giới thiệu bộ sách chuyên khảo

Mục lục

Các từ viết tắt

Lời nói đầu

Chương I. BIẾN ĐỔI HOÁ HỌC CAO SU THIÊN NHIÊN	1
I.1. Một số nét về biến đổi hóa học cao su thiên nhiên	1
1.1.1. Lịch sử phát triển	1
1.1.2. Nghiên cứu biến đổi cao su thiên nhiên	1
I.2. Hoạt tính hóa học và khả năng biến đổi của cao su thiên nhiên	1
1.2.1. Thành phần và cấu tạo của cao su thiên nhiên	1
1.2.2. Hoạt tính hóa học của cao su thiên nhiên	1
1.2.3. Các phản ứng trên mạch cao su thiên nhiên	2
I.3. Cắt mạch cao su thiên nhiên	2
1.3.1. Tình hình nghiên cứu, phát triển	2
1.3.2. Cắt mạch bằng phương pháp hóa học	3
1.3.3. Cắt mạch bằng các phương pháp hóa lý và sinh học	6
I.4. Hóa vòng cao su thiên nhiên	5
1.4.1. Tình hình nghiên cứu, phát triển	5
1.4.2. Hóa vòng bằng xúc tác Lewis trong các halogenua benzen	9
I.5. Epoxy hóa cao su thiên nhiên	11
1.5.1. Tình hình nghiên cứu, phát triển	11
1.5.2. Epoxy hóa cao su thiên nhiên Việt Nam	12

I.6. Biến đổi cao su thiên nhiên lỏng và cao su thiên nhiên epoxy hóa	137
I.6.1. Tình hình nghiên cứu, phát triển	137
I.6.2. Một số hướng biến đổi	140
I.6.3. Những triển vọng trong nghiên cứu cao su thiên nhiên và các dẫn xuất	206
Tài liệu tham khảo	209
Chương II. KHÂU MẠCH CAO SU THIÊN NHIÊN VÀ CÁC DẪN XUẤT	223
II.1. Lịch sử phát triển	223
II.2. Khâu mạch cao su thiên nhiên và các dẫn xuất bằng liên kết đôi isopren và allyl hydro	226
II.2.1. Khâu mạch bằng lưu huỳnh	226
II.2.2. Khâu mạch bằng peroxit	269
II.2.3. Khâu mạch bằng nhựa phenolformandehyt	282
II.2.4. Khâu mạch bằng bức xạ	285
II.2.5. Khâu mạch bằng silan	291
II.2.6. Khâu mạch bằng các hợp chất nitroso	291
II.2.7. Khâu mạch bằng các oxit kim loại	292
II.3. Khâu mạch cao su thiên nhiên epoxy hóa bằng nhóm epoxy	294
II.3.1. Khâu mạch bằng amin	294
II.3.2. Khâu mạch bằng các axit đa chức	317
II.3.3. Khâu mạch bằng silan	321
II.3.4. Khâu mạch bằng bức xạ	321
II.4. Khâu mạch cao su thiên nhiên acrylat hóa bằng nhóm acrylat	359
Tài liệu tham khảo	392

Các từ viết tắt

Tên viết tắt	Tên gọi hóa chất
CSTN	Cao su thiên nhiên
CSV	Cao su thiên nhiên hóa vòng
CSE	Cao su thiên nhiên epoxy hóa
CSVE	Cao su thiên nhiên hóa vòng epoxy hóa
CSA	Cao su thiên nhiên acrylat hóa
CSVA	Cao su thiên nhiên hóa vòng acrylat hóa
CSEA	Cao su thiên nhiên hóa vòng epoxy hóa acrylat hóa
CSL	Cao su thiên nhiên hóa lỏng
CSLE	Cao su thiên nhiên hóa lỏng epoxy hóa
CSLA	Cao su thiên nhiên hóa lỏng acrylat hóa
CSLEA	Cao su thiên nhiên hóa lỏng epoxy hóa acrylat hóa
CSIS	Cao su isopren
CSB	Cao su butadien
CSBS	Cao su butadien styren
CSBN	Cao su butadien nitril
CSC	Cao su clopren
BCI-MX	1,3-Bis(citraconimidometyl) benzen
CBS	N-xyclohexyl-2-benzothiazol sunfenamit
CTP	N-xyclohexylthio-phthalimit
DCBS	N-dicyclohexyl-2-benzothiazol sunfenamit
DOTG	N, N'-di-octo-tolylguanidin
DPG	N, N'-diphenylguanidin
DTMD	4,4-dithiodimorpholin
IITS	Hexametylen-1,6-bis thiosunfat
MBS	N-Oxydietylen-2-benzothiazol sunfenamit
MBT	Mecaptobenzothiazol
MBTS	Mecaptobenzothiazol disunfit
TBBS	N-tert-butyl-2- benzothiazol sunfenamit
TBSI	N-tert-butyl-2- benzothiazol sunfenamit

ΓBZTD	Tetrabenzyltyuram disunfit
ΓMTD	Tetrametyltyuram disunfit
ΓMTM	Tetrametyltyuram monosunfit
ZBPD	Zinc 0,0-di-n-butylphosphorodithioate
ZDBC	Zinc dibutyldithiocacamat
ZDMC	Zinc dimethyldithiocacamat
DCP	Dicumyl peroxit
PE	Polyetylen
HDPE	Polyetylen tỷ trọng cao
EPDM	Terpolyme của etylen, propylen và một dien không liên hợp
DMMA	Polymetyl metacrylat
BCDE	Bisxycloaliphatic diepoxy monome 1,2-bis(7-oxa-bixyclo[1.1.0]hept-3-yl)-ethanone
DVE	Divinyl ete
HDDA	Hexanendiol diacrylat
TMPTA	Trimetylolpropan triacrylat
TAS	Muối triarylsunfonium
Hệ EV	Hệ khâu mạch hiệu quả
Hệ Semi-EV	Hệ khâu mạch bán hiệu quả
SADT	Nhiệt độ tự xúc tác
MST	Nhiệt độ lưu giữ cao nhất
ptl	Phần trọng lượng

Lời nói đầu

Thành phần chính của cao su thiên nhiên (CSTN) là cis - 1,4 polyisopren. Ngoài ra, trong CSTN thô có một lượng nhỏ các nhóm hydrocacbon phân bố không đều dọc theo mạch hydrocacbon và là nguyên nhân của những biến đổi vật lý sâu sắc của vật liệu polyme này. Ví dụ, mạch phân tử của CSTN có nhiều mạch nhánh dài. Các điểm phân nhánh có thể được phát sinh từ các nhóm không hydrocacbon này. Trong số các nhóm định chức "bất thường" được phát hiện ở CSTN có các nhóm epoxy với hàm lượng 30-60 nhóm trên mỗi mạch phân tử cao su. Ngoài ra, trên mỗi mạch phân tử cao su còn có từ 10-30 nhóm amin, 3-4 nhóm lacton, 1-4 nhóm cacbonyl, 100-400 nhóm andehyt ngưng tụ. Các nhóm định chức bất thường này cũng là các điểm khâu mạch dẫn đến việc hình thành phần có trọng lượng phân tử rất cao, gọi là "pha gel" trong cao su. Các nhóm bất thường trên mạch cao su gây ra các quá trình khâu mạch trong suốt thời gian dài sau khi thu hoạch, khai thác, làm cứng cao su trong quá trình bảo quản. Người ta cho rằng quá trình khâu mạch này được thực hiện bởi tương tác của các amino axit hay protein với các nhóm epoxy [1].

Do hàm lượng thấp nên các nhóm định chức "bất thường" nói trên không có giá trị kỹ thuật, công nghệ.

Trên mạch phân tử cis - 1,4 - polyisopren cứ năm nguyên tử cacbon lại có một liên kết đôi olephin. Do vậy, đây là một polyme có khả năng tham gia các phản ứng hóa học cao. Các quá trình cộng hợp và / hay tách có thể xảy ra ở mỗi nguyên tử cacbon trong phân tử. Cũng vì cứ mỗi mạch isopren trong phân tử có một liên kết đôi, cao su có mật độ liên kết đôi cao, sắp xếp gần nhau trong phân tử nên dễ bị oxy hóa bởi oxy và ozon theo cơ chế gốc tự do, dễ tham gia các phản ứng hóa học như hydro hóa, cộng hợp, thế và epoxy hóa [1-2].

Nhờ vậy, CSTN có thể biến đổi theo nhiều hướng, tạo nên các dẫn xuất chứa các nhóm định chức mới có hoạt tính hóa học cao như epoxy, acrylat...

Thực hiện quá trình biến đổi một cách có định hướng trong điều kiện lựa chọn, có thể tạo nên các dẫn xuất của CSTN có hàm lượng nhóm định chức mới và hàm lượng liên kết đôi isopren còn lại mong muốn [1-3].

Khâu mạch CSTN và các dẫn xuất được thực hiện nhờ phản ứng của các nhóm định chức trên mạch. Trong phần này sẽ trình bày phương pháp khâu mạch CSTN và các dẫn xuất nhờ phản ứng của liên kết đôi isopren, liên kết đôi acrylat và nhóm epoxy.

Từ trước giai đoạn của Charles Goodyer người ta đã biết cao su tự nhiên bị hạn chế về mặt ứng dụng. Để mở rộng ứng dụng, cao su thô cần được phối trộn với các thành phần khác như bột than, chất phòng lão, chất hóa dẻo, bột màu và tác nhân khâu mạch để cải thiện các tính năng hóa học và vật lý. Việc phối liệu cũng được thực hiện để nâng cao khả năng gia công và chế tạo. Hiện có một khối lượng lớn thông tin về phối liệu đối với nhiều loại sản phẩm. Phối liệu vừa là nghệ thuật vừa là khoa học vì nhiều sản phẩm đã được phát triển một cách tỉ mỉ bằng cách vừa làm vừa rút kinh nghiệm rất lâu trước khi người ta có được sự hiểu biết nào đó về các phản ứng hóa học xảy ra trong cao su. Phản ứng hóa học quan trọng nhất được sử dụng để tạo các sản phẩm cao su thiên nhiên là khâu mạch [1-4].