Lưu hóa cao su bằng Peroxide (phần 1)

I - Giới thiệu:

Lưu hoá peroxide là một phần nhỏ nhưng đáng kể trong công nghệ lưu hoá cao su. Số lương cao su được lưu hoá bằng peroxide thì nhỏ hơn nhiều so với số lượng được lưu hoá bằng lưu huỳnh do chi phí của lưu hoá peroxide và tính chất của sản phẩm cao su lưu hoá peroxide có phần hạn chế. Nói chung, lưu hoá peroxide được sử dụng khi người ta có yêu cầu một hoặc các đặc tính sau:

1. Tính chất bền nén tốt
2. Bền lão hoá với nhiệt tốt (thường tốt hơn nhiều so với lưu hoá bằng lưu huỳnh,
3. Không hồi lưu (sự phá hủy liên kết ngang nếu quá lưu)
4. Cải thiện tính đồng lưu hoá của các loại cao su khác nhau,
5. Bền với với hydrogen sulfide, và
6. Các thuộc tính điện tốt.

Để minh hoạ các thuộc tính duy nhất chỉ có được khi lưu hoá bằng peroxide, bảng 1 sẽ biểu thị các thuộc tính của hai hỗn hợp EPDM lưu hoá bằng lưu huỳnh và và một hỗn hợp lưu hoá bằng peroxide.

Bảng 1: Các thuộc tính của lưu hoá lưu hoá lưu huỳnh và lưu hoá peroxide điển hình			
Buna EP (EPDM)	100	100	100
N-330	60	60	60
Dầu Parafin	10	10	10
Phòng lão	0.5	0.5	0.5
ZnO	5	5	5
Acid stearic	1	1	-
MBT	1	-	-
TMTD	4	3	-
ZDMC	-	3	-
ZDBC	-	3	-
DTDM	-	2	-
Lưu huỳnh	0.5	0.5	-
Di-Cumyl Peroxide	-	-	3
Mooney Scorch ở 270 độ F, tối thiểu	9	10	8
Lưu hoá 45' ở 320 độ F			
200% Modulus, PSI	1100	1320	1300
Cường lực, PSI	2490	2440	2150
Giãn dài, %	390	320	260
Bền Nén 72 giờ ở 212 độ F, %	36	27	11
Lão hoá 7 ngày ở 302 độ F			
Cường lực, PSI	1680	1440	2000
Giãn dài, %	120	70	230

Lưu hóa bằng peroxide có cường lực và độ giãn dài ban đầu thấp hơn và bền nén tốt hơn cũng như độ bền lão hóa với khí nóng tốt hơn nhiều. Những sự khác biệt này giữa lưu hóa lưu huỳnh và lưu hóa peroxide là rất tiêu biểu.

Các yếu tố quan trọng phải được xem xét khi sử dụng lưu hóa peroxide đó là: Sử dụng loại peroxide nào; loại polymer nào có thể lưu hóa được; nhiệt độ lưu hóa là bao nhiêu; thời gian lưu hóa là bao lâu (hay là chu kỳ bán phân hủy của peroxide là bao lâu) và các thành phần khác nào có thể sử dụng trong công thức? Lưu hóa peroxide chỉ đơn thuần là phản ứng của các gốc tự do (trái ngược với lưu hóa lưu huỳnh là ionic hoặc ionic phối hợp và gốc tự do). Vì vậy, nhiều nguyên tắc liên quan đến lưu hóa lưu huỳnh có thế áp dụng hạn chế hoặc không áp dụng được trong lưu hóa peroxide.

II - Tính chất đặc trưng của Peroxide và các gốc tự do của nó

Tất cả peroxide đều chứa nhóm -O-O-. Nhóm này không ổn định và dễ bị phá vỡ tạo nên các dạng vật liệu (gốc tự do) mà nó cuối cùng sẽ tạo ra các liên kết ngang. Tính ổn định của Peroxide rất khác nhau tuỳ theo cấu trúc nhưng nói chung, t-alkyl hydroperoxide và di t-alkyl peroxide là ổn định nhất. Peroxide ketone và peroxydicarbonate thì kém ổn định hơn.

Peroxide không thể lưu hoá tất cả polymer. Bảng 2 sẽ liệt kê một số các polymer có thể lưu hoá bằng peroxide và những loại không thể lưu hoá bằng peroxide. Trong các polymer được liệt kê, chỉ

EPM (EPR), EPDM, và polyethylene được clo hoá là thường xuyên được lưu hoá bằng peroxide. Người ta có thể hiểu được danh sách các polymer có thể (và không thể) được lưu hoá bằng peroxide này nếu chúng ta biết rằng lưu hoá peroxide chỉ là phản ứng của gốc tự do. Các nguyên lý tổng quát của phản ứng gốc tự do sẽ được giải thích sau đây, bằng phản ứng dicumyl peroxide (là loại dialkyl peroxide được sử dụng rộng rãi trong lưu hoá cao su) với cao su ethylene-propylene. Mặc dù người ta đã sử dụng các loại peroxide khác để lưu hoá cao su, nhưng chỉ có một số peroxide di-t-alkyl và peroxyketal di-t-alkyl là có số lượng sử dụng nhiều trong cao su. Ngoại lệ cho trường hợp này là cao su silicon, loại cao su được người ta sử dụng aromatic dicacyl peroxide để lưu hóa rộng rãi. Cả peroxide di-t-alkyl và peroxyketal di-t-alkyl đều tạo ra các gốc t-alkoxy (xem bên dưới) vì vậy nội dung dưới đây áp dụng cho cả hai loại này.

Bảng 2: Các polymer có thể lưu hoá bằng peroxide

Cao su thiên nhiên (và polyisoprene khác)
SBR
Polybutadiene (BR)
Cao su Nitrile (NBR)
Polychloroprene (CR)
EPDM và EPM (EPR)
Polyethylene clo hoá và polyethylene Chlorosulfon hoá
Một số Fluropolymer hoá
Bromobutyl (BIIR)
Cao su silicone
Cao su Acrylic
Cao su Polysulfide
Polyester
Một số Polyurethane (PU)
Polyethylene (PE)

Các polymer không thể lưu hoá bằng peroxide

Nhiều Fluoropolymer
Butyl, Chlorobutyl, polyisobutylene (IIR, CIIR,…)
Epichlorhydrin homopolymer và epichlorhydrin ethylene oxide copolymer
Polyvinylchloride (PVC)
Polypropylene (PP)

Bước đầu tiên trong các phản ứng này là phân hủy peroxide dicumyl thành 2 gốc cumyloxy (hình 1). Tên phổ biến cho họ các gốc tự do này gọi là các gốc alkoxy. Các gốc cummyloxy này hấp thụ (lấy đi) hydro từ hầu hết tất cả (nếu không phải là tất cả) các liên kết cabon – hydro tạo ra gốc alkyl (được thể hiện là R). Trật tự tương đối (từ phản ứng mạnh nhất đến yếu nhất) của các phản ứng của các hydro khác nhau với các gốc alkoxy thể hiện ở bảng 3. Hình 2 cho thấy phản ứng tiếp theo sau là phản ứng liên kết ngang (nối mạch). Đây là các bước chung mà các polymer no như cao su ethylene propylene và polyethylene clo hoá tạo liên kết trong lưu hoá bằng peroxide. Đối với cao su có hàm lượng không no thấp như EPDM, đây cũng là một quy trình quan trọng.

(…… còn tiếp)

Figure 1: Peroxide Crosslinking of Ethylene-Propylene Rubber (R-H)

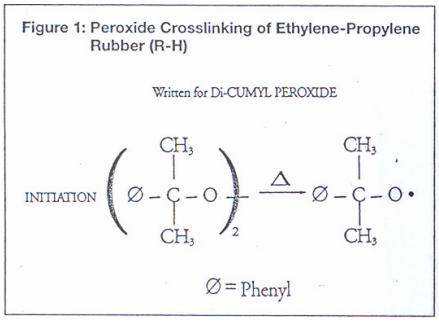


Figure 2: Crosslinking

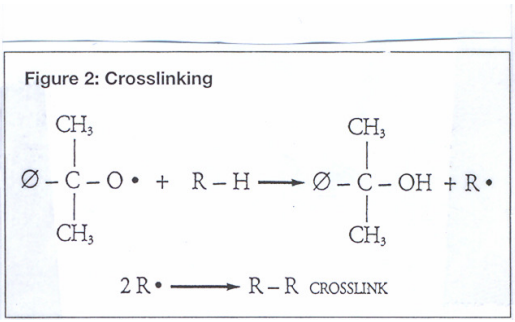
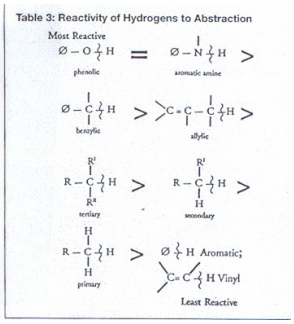


Table 3: Reactivity of Hydrogens to Abstraction



Nguyễn Hải Hà- Cty CP QT An Lộc Phát
Góp ý: 090 882 2525 – hahai.nguyen@yahoo.com
Trích và lược dịch từ các TL kỹ thuật cao su & hóa chất cao su
Đính chính: xxxxx