

Lưu hóa cao su bằng Peroxide (phần 2)

Đối với các cao su không no, đặc biệt là các loại cao su có mức độ không no cao như SBR, NBR và BR một chuỗi phản ứng khác cũng có thể xảy ra (Figure 3). Đây là sự kết hợp của một gốc alkyl vào một liên kết đôi tạo ra một gốc alkyl khác. Gốc alkyl này đến lượt mình có thể kết hợp vào một liên kết đôi khác và ít nhất là về mặt lý thuyết quá trình này có thể lặp lại vô tận. Quá trình kết hợp của một gốc alkyl vào các nối đôi giống hệt như quá trình được sử dụng để tạo ra cao su nitrile và cao su SBR loại trùng hợp nhũ tương. Phản ứng kết hợp này được minh họa cho các gốc alkyl vì nó kết hợp với các nối đôi dễ dàng hơn so với các gốc alkoxy.

Tất cả điều này đều trông đơn giản; tuy nhiên, có những sự phức tạp và những phản ứng phụ xảy ra. Việc chấm dứt liên kết của các gốc có thể xảy ra (Figure 4). Rất khó để người ta có thể nhận thấy việc chấm dứt liên kết của hai gốc cumyloxy vì quá trình chấm dứt liên kết này tạo trở lại một loại chất dạng sao, dicumyl peroxide. Vì vậy, việc xảy ra phản ứng này chỉ có thể đo lường được một cách gián tiếp. Phản ứng thứ hai không có nhiều khả năng lắm, chủ yếu là vì thời gian sống của một gốc cumyloxy trong môi trường hydrocarbon (tức là trong cao su) là rất ngắn vì nó hấp thụ hydro rất dễ dàng. Phản ứng được gọi là dị ly có phần xảy ra dễ dàng hơn (Figure 5). Điều này xảy ra khi hai gốc alkyl không kết hợp tạo ra liên kết mà thay vào đó là sự chuyển một hydro từ gốc này qua gốc kia tạo ra một alkane (một phân tử no) và một alkene (một phân tử có một liên kết đôi C=C). Dị ly sẽ xảy ra dễ dàng khi phản ứng kết hợp bị cản trở về mặt không gian bởi các nhóm lớn xung quanh gốc tự do. Nó cũng dễ dàng hơn (đối ngược với sự kết nối của các gốc tự do tạo liên kết) khi nhiệt độ phản ứng cao hơn.

Phản ứng khác nữa có thể xảy ra được gọi là β -scission. Phản ứng này được thể hiện ở Figure 6. Phản ứng này không làm phá hủy gốc; tuy nhiên, gốc mới được tạo thành có độ phản ứng thấp hơn so với gốc ban đầu. Gốc mới có độ phản ứng thấp hơn này có thể không đủ để tạo thành các liên kết. Phản ứng này cũng làm giảm trọng lượng phân tử của các phân tử liên quan trong việc này. Cản trở không gian hạn chế liên kết trong cao su butyl, và phản ứng β -scission xảy ra thay vì phản ứng tạo liên kết. Phản ứng β -scission trong butyl có thể dẫn đến “mở khóa” các cụm monomer isobutylene từ mạch polymer của cao su butyl (Figure 7). Đây là nguyên nhân chính giải thích tại sao cao su butyl và cao su homopolymer epichlorhydrin không thể lưu hóa bằng peroxide. Việc thu được entropy là nguyên nhân tăng cường phản ứng. Vì vậy, nhiệt độ phản ứng càng cao hơn càng nhiều phản ứng β -scission được xảy ra.

III - Lưu hóa:

Những điểm nêu trên mô tả những nét chính của những yếu tố lý thuyết của quá trình nối mạch bằng peroxide và nó giúp giải thích một số những nguyên tắc thực tế liên quan đến lưu hóa peroxide. Một thực tế quan trọng nhất về peroxide là tốc độ nối mạch phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ lưu hóa và năng lượng kích hoạt phân hủy peroxide. Sự phân hủy các peroxide dialkyl trong cao su thường là phản ứng có thứ tự đầu tiên. Số lượng phân hủy peroxide và nối mạch của cao su chỉ phụ thuộc vào hằng số tốc độ (hằng số này phụ thuộc vào nhiệt độ) nhân với hàm lượng của peroxide kết hợp vào trong khoảng thời gian trôi qua.

Một khái niệm rất quan trọng trong khi xem xét các đặc tính của peroxide là chu kỳ bán hủy của nó ở một nhiệt độ nhất định nào đó. Chu kỳ bán hủy liên quan đến hằng số tốc độ phân hủy và là một khái niệm đơn giản hơn nhiều để sử dụng và hiểu. Định nghĩa chu kỳ bán hủy là thời gian cần thiết để phân hủy một nửa lượng peroxide có mặt lúc ban đầu. Vì vậy, những peroxide có chu kỳ bán hủy là một giờ ở một nhiệt độ nào đó, một nửa lượng peroxide sẽ phản ứng sau một giờ (một chu kỳ bán hủy), ba phần tư lượng peroxide sẽ phản ứng sau 2 giờ (2 chu kỳ bán hủy) và bảy phần tám sẽ phân hủy sau 3 giờ (3 chu kỳ bán hủy). Trừ trường hợp dung dịch peroxide có hàm lượng rất đậm đặc hoặc trong một số điều kiện rất bất thường, đặc tính “bán” hủy này không phụ

thuộc vào lượng peroxide có mặt lúc ban đầu. Lượng peroxide còn lại sau nhiều chu kỳ bán hủy được chỉ ra ở bảng phía dưới (Table 4)

Trong lưu hóa peroxide, người ta thường đề nghị một cách tiêu chuẩn là lưu hóa một khoảng thời gian bằng 7 chu kỳ bán hủy để đảm bảo rằng 99,2% peroxide sẽ được phân hủy. Để đạt được độ bền lão hóa và bền nén tối ưu, thời gian đề nghị này là rất tốt. Table 5 minh họa sự phụ thuộc của độ bền nén vào thời gian lưu hóa đối với hỗn hợp EPDM lưu hóa bằng dycumyl peroxide. Rõ ràng là chỉ số bền nén nhỏ dần khi tăng thời gian lưu hóa và tốt độ giảm chỉ số bền nén giảm đi khi tăng thời gian lưu hóa. Trong khi lưu hóa trong khoảng thời gian bằng 7 lần chu kỳ bán hủy được cả các nhà cung cấp peroxide và các tác giả của các tài liệu kỹ thuật đề nghị thì hầu hết các sản phẩm cao su trong sản xuất thương mại được người ta lưu hóa trong khoảng thời gian là 4-5 chu kỳ bán hủy nhằm tăng năng suất và giảm giá thành. Như có thể thấy ở Figure 9, torque của đường cong lưu hóa không thay đổi nhiều khi thời gian lưu hóa đã vượt qua 4 chu kỳ bán hủy. Tham khảo lại Table 5, mức độ cải thiện chỉ số độ bền nén khi tăng thời gian lưu hóa từ 4 lên 6 chu kỳ bán hủy cũng không nhiều.

Cách dễ nhất để thay đổi thời gian lưu hóa peroxide là lưu hóa ở các nhiệt độ khác nhau. Người ta cũng có thể thay đổi loại peroxide để có được các chu kỳ bán hủy khác nhau ở một nhiệt độ nào đó.

Bảng 6 giới thiệu một số loại peroxide phổ biến được sử dụng trong công nghiệp cao su cùng với chu kỳ bán hủy 1 giờ và chu kỳ bán hủy 10 giờ tương ứng của nó (tương ứng là nhiệt độ mà tại đó chu kỳ bán hủy là khoảng 10 giờ và 1 giờ). Như có thể thấy trên bảng, nhiệt độ lưu hóa điển hình ít nhất hơn 20 độ C so với chu kỳ bán hủy một giờ. Nguyên nhân là vì nếu người ta lấy nhiệt độ chu kỳ bán hủy một giờ để lưu hóa thì người ta cần 4-7 giờ để lưu hóa là mức thời gian không cho phép về mặt kinh tế với hầu hết các sản phẩm. Chúng ta cũng có thể thấy sự khác biệt giữa các loại peroxide bằng việc so sánh thời gian chu kỳ bán hủy ở những nhiệt độ nhất định trong Table 7. Hai loại peroxide sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp cao su là dicumyl peroxide và di(t-butylperoxy) diisopropyl benzene. Chúng cũng có nhược điểm. Trong quá trình lưu hóa dicumyl peroxide có mùi ngọt, nặng. Di(t-butylperoxy) diisopropyl benzene tạo phun sương sau lưu hóa (đặc biệt là với EPDM & EPM). Hỗn hợp cao su có peroxide có thể lưu hóa bằng phương pháp ép hoặc bằng hơi nước mỡ, mặc dù phương pháp sau có thể dẫn đến tính chất vật lý kém hơn do peroxide bị thoát ra và (hoặc) sự chệch hướng của quá trình phân hủy của peroxide theo những hướng không hiệu quả (ionic). Lưu hóa bằng khí nóng không bao giờ được sử dụng cho lưu hóa peroxide. Việc lưu hóa peroxide phải luôn được làm sử dụng phương pháp hoặc là làm giảm sự có mặt của oxy đến mức thấp nhất hoặc tốt nhất là loại bỏ toàn bộ oxy. Lý do là vì khi có mặt của oxy quá trình lưu hóa sẽ trải qua nhiều phản ứng phụ và hầu hết những phản ứng này tương tự với những phản ứng thấy được trong quá trình lão hóa nhiệt độ cao của cao su. Những quá trình này làm cho tính chất của sản phẩm sau lưu hóa rất kém. Lưu hóa không khí nóng cũng thường tạo ra bề mặt sản phẩm dính. (... còn tiếp)

Table 4: Peroxide Remaining after a Certain Number of Half-Lives

Number of Half-Lives	% of Original Peroxide Decomposed
1	50
2	75
3	87.5
4	93.8
5	96.9
6	98.4
7	99.2
8	99.6
9	99.8
10	99.9

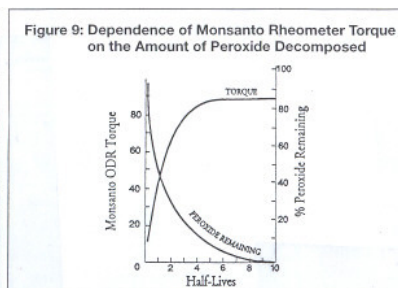


Table 6: Common Peroxides Used in Rubber¹

Chemical Name	10 Hr. Half-Life	1 Hr. Half-Life	Typical Cure Temperatures
Di-Cumyl Peroxide	115°C	135°C	320°F (160°C)
Di(t-Butyl Peroxy)-Di-iso Propyl Benzene	124°C	137°C	350°F (177°C)
N-Butyl-4,4 bis-(t-Butylperoxy) valerate	109°C	129°C	310°F (154°C)
2,5-Dimethyl-2,5-di(t-Butyl Peroxy) Hexane	110°C	138-140°C	330°F (166°C)
2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy)-hexyne-3	128°C	149-152°C	350°F (177°C)
1,1-Di(t-Butyl Peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	92°C	115°C	285°F (141°C)

Table 7: Peroxide Half-Lives at 300 °F²

	Half-Life in Benzene (minutes)
1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	2
Dicumyl Peroxide	14
2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexane	18
2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexyne	60

Table 5: Dependence of Compression Set on Cure Time

Cure time in half-lives	1	2	3	4	6
Compression Set 72 hours @ 212 °F	79%	53%	23%	17%	12%

