

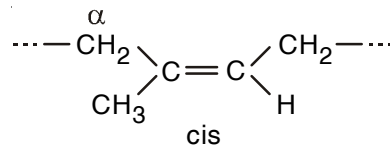
CHƯƠNG VII

SỰ OXY HÓA VÀ LÃO HÓA CAO SU THIÊN NHIÊN

Làm thế nào để tăng được thời gian sử dụng các vật dụng cao su, đó là mối ưu tư trước đây của các nhà hóa học cũng như các nhà sản xuất cao su.

Thật thế, trước khi khám phá ra sự lưu hóa cao su, các vật dụng vừa rời khỏi xưởng chế biến đã chảy nhựa nhầy dính không thể sử dụng được. Sau khám phá lưu hóa các vật dụng cao su lưu hóa khi đã sử dụng được một thời gian không lâu trở nên bỏ mục; đó là sự lão hóa, hậu quả của sự oxy hóa.

Cao su thiên nhiên, với cấu trúc polyisoprene của nó, ta thấy đó là một polymer có độ chưa bão hòa đặc biệt cao, bởi vì trong mỗi mắt xích $-C_5H_8-$ đều có một nối đôi. Như thế, giả thiết phân tử khối của polyisoprene là 340.000, ta có thể tính được khoảng 5.000 nối đôi. Cơ cấu bất đối xứng của nối đôi polyisoprene hình như đặc biệt nhạy với tác nhân oxy hóa và nhóm α -methylene lân cận có thể có một chức năng tích cực ở các phản ứng.



Tính bất đối xứng của nối đôi và nhóm α -methylene hoạt động

Tính phức tạp của vấn đề là đa số công cuộc khảo cứu thường nghiêng về phương diện kỹ thuật hơn là khoa học và kết quả đạt được qua nhiều tác giả khác nhau đôi khi khá mâu thuẫn. Trong khi đó E.H. Farmer nghiên cứu vào nền tảng hóa học của sự oxy hóa các polyisoprene. Theo chủ đề này, cuộc nghiên cứu nhằm vào hydrocarbon cao su nguyên chất và cao su lưu hóa.

Như vậy ta sẽ đề cập hai phần:

- Nghiên cứu tổng quát về sự oxy hóa polyene.
- Nghiên cứu oxy hóa và lão hóa của cao su lưu hóa.

A. OXY HÓA POLYENE, HYDROCARBON CAO SU

I. Đại cương:

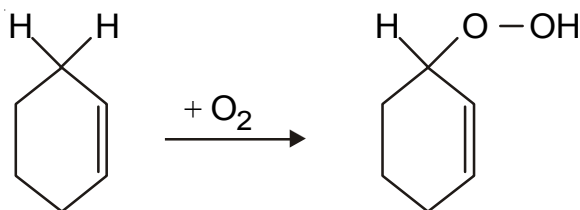
Thử nghiệm đầu tiên chứng minh khí oxygen gắn vào cao su do J.Thompson thực hiện: cao su được duy trì ở chân không hay ở khí trơ thật sự không bị hư hỏng. Cho đến năm 1912 vấn đề không tiến triển mấy, kể đó S. Peachey đề xuất giả thuyết về sự thành lập peroxide mà ông qui vào là do sự gắn oxygen ở nối đôi. Các peroxide này đều là những chất oxy hóa mạnh hơn oxygen, đó là ý tưởng về phản ứng tự xúc tác được B. Porritt triển khai tiếp đó.

S. Peachey chứng minh hydrocarbon cao su có thể gắn tối đa 47% oxygen tính theo trọng lượng của nó, nhưng ông không giải thích được sự hư hỏng xảy ra do lượng nhỏ oxygen gắn vào. Vào năm 1923, B. Marzetti nhận định tác dụng phá hủy là do vết oxygen gắn vào cao su có ảnh hưởng đối với cơ tính cao su. Hiện nay ta biết chỉ cần 1% oxygen gắn vào cao su thôi cũng đủ làm cho cơ lý tính của nó đôi khi giảm quá 90% đối với giá trị ban đầu. Đây có sự khác biệt rõ giữa một thể polymer như cao su và một chất thấp phân tử như aldehyde benzoic, về phương diện tự oxy hóa. So sánh giữa cao su và aldehyde benzoic (do Ch. Dufraisse) cho thấy aldehyde benzoic có thể gắn 30% oxygen và cao su là 47%

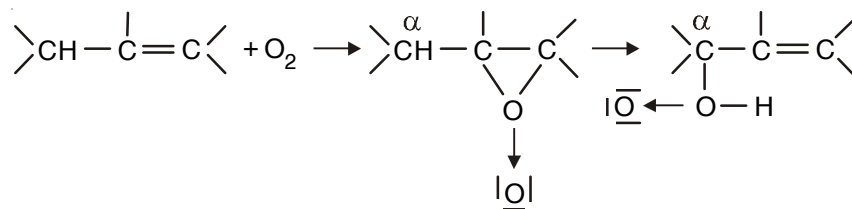
oxygen tính theo trọng lượng. Với 1% oxygen hóa hợp, aldehyde benzoic chỉ bị oxy hóa 6%, còn lại 94% aldehyde không bị biến đổi; trong lúc cùng tỉ lệ oxygen gắn vào cao su, thì sự hư hỏng xảy ra hoàn toàn.

H. Staudinger xác nhận phản ứng của một lượng nhỏ oxygen với cao su đủ gây ra sự cắt đứt đa số phân tử. Ch. Moureu và Ch. Dufraisse chứng minh được đặc tính tự xúc tác của hiện tượng oxy hóa. Hai tác giả này đã khám phá ra hiệu quả “kháng oxygen”, đúng ra là hiệu quả ngăn trở hay còn là sự xúc tác tiêu cực của sự tự oxy hóa.

Sau đó các tác giả khác thực hiện nghiên cứu hóa học trên hợp chất ethylene đã đem lại nền tảng hóa học về cơ chế oxy hóa cao su vững chắc hơn. R. Criegee, kế đó là H. Hock nghiên cứu oxy hóa cyclohexene, cho thấy sự tạo thành hydroperoxide gắn trên nhóm α -methylene.



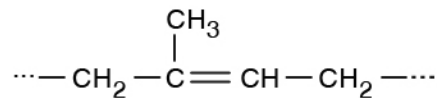
Từ đó kết luận nhóm α -methylene của nối đôi cũng nhạy với sự oxy hóa, peroxide tạo ra ở nối đôi có thể chuyển vị thành hydroperoxide tạo ra ở nhóm α -methylene.



C. Paquot phân họa khá chính xác cơ cấu của các peroxide ethylene. Cùng thời với ông, E.H. Farmer và các cộng sự viên nêu ra

những kết quả mới về sự oxy hóa tổng quát của các polyene và đặc biệt của cao su, gây kinh ngạc hầu hết các nhà hóa học. Điểm nổi bật chủ yếu của Farmer là mô tả cấu tạo polyisoprene đơn giản thay vì là phân tử cao su to lớn như nhiều tác giả khác, để đề cập tới vấn đề phức tạp của cơ chế oxy hóa polyene; thí dụ:

Thay vì diễn tả phân tử cao su như sau:



Farmer sử dụng kiểu mẫu đơn giản hóa:



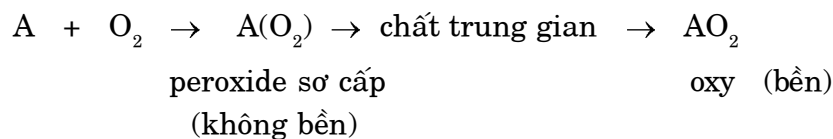
Trên một phương diện ít thuộc lý thuyết hơn, nhiều nghiên cứu đã công bố các hiện tượng oxy hóa cao su, Van Rossem và những tác giả khác đã chứng minh tác dụng của chất xúc tác “hào oxygen” như muối hữu cơ của đồng, mangan, cobalt và sắt. Ảnh hưởng của ánh sáng, nhiệt hay nghiền hóa dẻo... tới sự oxy hóa bởi oxygen cũng đều là đối tượng của rất nhiều cuộc khảo cứu. Sau hết, những cách thức oxy hóa như với ozone, peroxide và các chất oxide khác cũng được nghiên cứu có mục đích giúp cho kiến thức của ta về cấu trúc cao su được phong phú hơn hoặc là để chế tạo dẫn xuất của cao su như oxide cao su.

II. Tự oxy hóa:

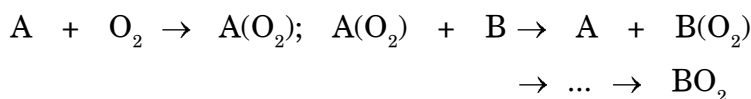
Theo Ch. Dufraisse, sự tự oxy hóa của cao su không khác mấy với sự tự oxy hóa của những chất đơn giản hơn.

Oxygen tự do luôn luôn gắn vào cao su dưới dạng của một phân tử chứ không phải là nguyên tử. Sản phẩm hoàn tất đôi lúc chỉ giữ một nguyên tử, đó là do phản ứng phụ không liên quan gì tới phản ứng sơ cấp và nói chung là có thể tránh được.

Chất sinh ra từ phản ứng sơ cấp là một peroxide không bền có hoạt tính cao. Nếu A là phân tử có thể tự oxy hóa được, cơ chế do Ch. Dufraisse đưa ra là:

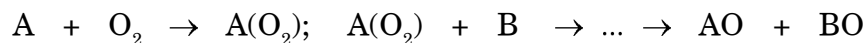


Cũng có thể khả năng oxy hóa peroxide tự truyền qua một phân tử ngoại lai B:



Ở trường hợp cuối này, A có chức năng như chất xúc tác của sự tự oxy hóa.

Ta có thể xét một trường hợp khá thông thường, oxygen tự phân chia giữa peroxide sơ cấp và một phân tử khác: đó là sự oxy hóa cảm ứng hay nhị liên. A sẽ là chất tự oxy hóa được và B là chất nhận.

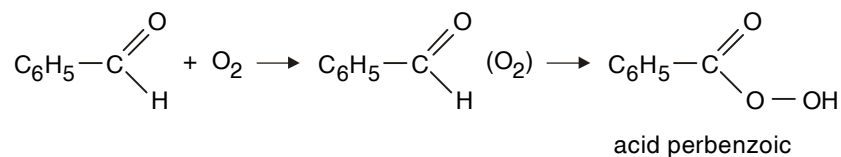


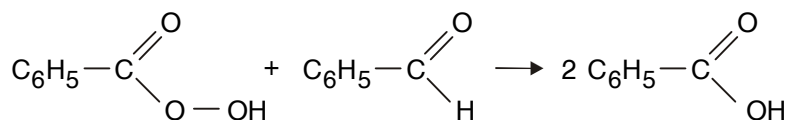
A cũng có thể là chất nhận:



Không thể nào cô lập các peroxide trung gian được, bởi thế ta không thể hiểu đúng cơ chế, kể cả khi đó là chất đơn giản như aldehyde benzoic.

Ta có thể phác họa lược đồ lý thuyết cho trường hợp cụ thể của aldehyde benzoic để ra ngoài trời:



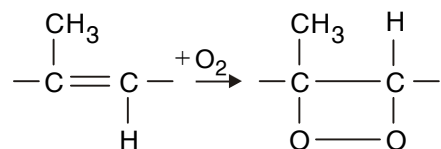


Khả năng oxy hóa và các hiệu quả xúc tác của những chất peroxide này được nói đến vì chúng tham gia vào trường hợp của cao su. Vả lại, những hợp chất này có khả năng oxy hóa còn lớn hơn chính oxygen tự do mà chúng sinh ra. Sau cùng người ta còn chú ý tới vài chất nào đó bình thường thì bền với không khí, có thể bị oxygen tác kích khi có một hệ thống tự oxy hóa có chức năng như là chất cảm ứng hiện hữu.

Trong trường hợp cao su, người ta đã lưu ý lượng oxygen theo lý thuyết có thể gắn là 47%. Trong lúc đó các trị số thực nghiệm bão hòa cao su bằng oxygen thì rất biến thiên và nhỏ hơn 47%. Thật ra, không phải là vấn đề bão hòa cùng một lượt tất cả các nối đôi của một phân tử cao su, bởi vì đại phân tử xếp gập với nhau một cách hỗn độn chỉ cho một số nhỏ nối đôi trực tiếp, có thể dễ bị tác kích hóa học. Phản ứng oxy hóa xảy ra theo dây chuyền nên trung tâm trở nên phức tạp và là một hỗn hợp gồm nhiều đại phân tử khác nhau, không thể tách ra hay biểu thị đặc tính trong trường hợp tổng quát được. Tuy nhiên, sự hiện diện của peroxide ở cao su có thể biểu thị trong vòng tự oxy hóa (Peachey). Các tác giả cũng đã nhận thấy rõ chức acid carboxylic oxyhydril... ở cao su đã tự oxy hóa thì không thể nào cô lập được hợp chất nhất định. Chắc chắn phản ứng cộng của oxygen đã xảy ra trong quá trình oxy hóa cao su, như nhiều công bố đã chứng minh; nhưng người ta cũng chứng minh từ một mức độ oxy hóa nào đó các hiện tượng cháy ngầm tạo nước và khí carbonic cũng xảy ra bên cạnh aldehyde formic và những chất như là acid.

III. Thuyết Farmer:

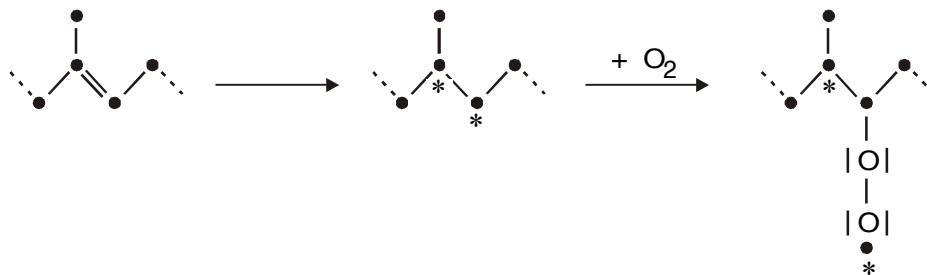
Cơ chế oxy hóa trước đây dựa vào giả thuyết của Bach, kế đó là Engler. Các tác giả này giả thiết một phân tử oxygen tự gắn vào nối đôi của hydrocarbon cho ra một peroxide bão hòa:



Farmer và các cộng sự viên đã góp phần quan trọng vào việc làm rõ cơ chế oxy hóa những alken (hay olefin) có nối đôi chưa bị biến đổi.

Tính đặc sắc của thuyết Farmer là đặt giá trị chức năng của nhóm α -methylene ngang với nối đôi và đã chứng minh cơ chế oxy hóa chủ yếu là cơ chế phản ứng dây chuyền gồm 3 giai đoạn: giai đoạn bắt đầu, giai đoạn truyền và giai đoạn ngưng phản ứng.

- Giai đoạn bắt đầu có thể được xét 2 cách, hoặc bởi phản ứng của nối đôi:

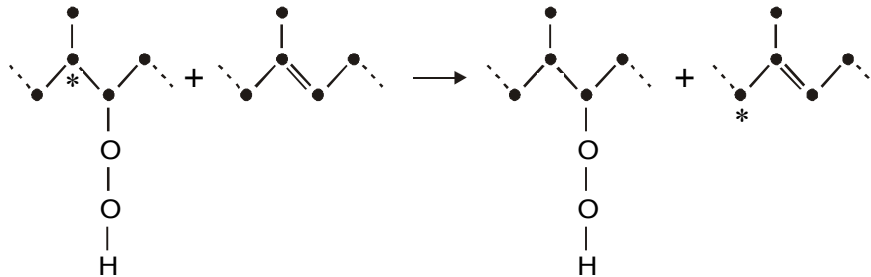
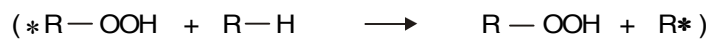
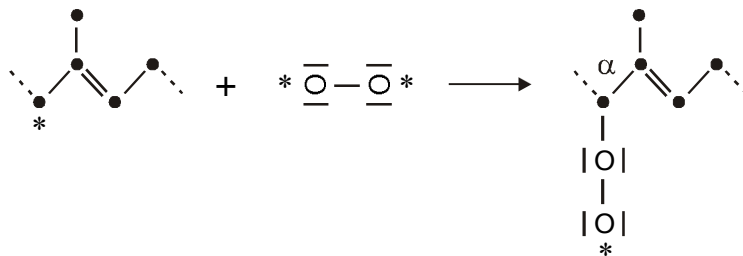
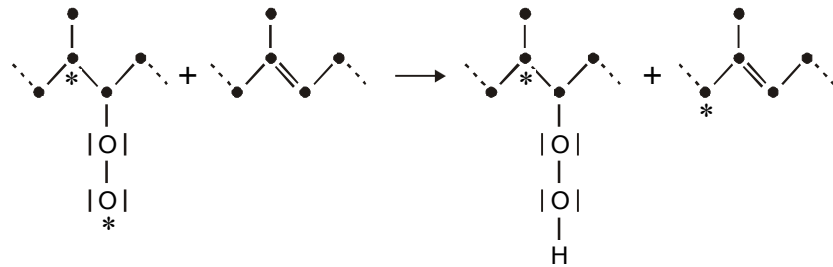


hoặc bởi sự kích hoạt của α -methylene:



- Giai đoạn truyền của phản ứng gồm có một phân tử nguyên mới khác R-H bị kích hoạt bởi gốc hoạt động. R-H tự biến đổi thành gốc tự do R*:



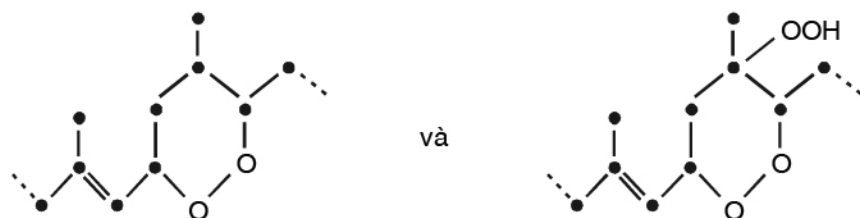


Ta thấy rõ diễn tiến có tính cách lý thuyết xuất phát do một gốc hoạt động kích hoạt đến phân tử R-H đứng kế cận và tạo ra một gốc hoạt động mới trong chuỗi phân tử cao su.

- Sau cùng giai đoạn ngưng phản ứng đi tới thành lập hydroperoxide tạo ở α -methylene hay nối đôi.



Farmer cũng xét tới sự thành lập của peroxide vòng.



IV. Tác dụng của chất xúc tác “Hào oxygen” :

Tác dụng của các muối cobalt, đồng, mangan và sắt tới poly-ene đã được biết rõ nhất là các muối hữu cơ tan được trong nó. Thông thường người ta dùng các oleate, linoleate, linolenate, naphthenate, resinate đồng hay mangan.

Cao su thiên nhiên thô cực nhạy với tác dụng xúc tác của những chất này với lượng dưới $10^{-3}\%$ đã có hiệu quả chậm. Người ta đã lợi dụng hiệu quả này để chế tạo “oxide cao su” (rubbones) sử dụng từ 2–3% linoleate cobalt tính theo trọng lượng cao su. Đương nhiên, sự có mặt của oxygen tan trong cao su cần cho phản ứng này. Sự hiện diện của dung môi rất thuận lợi cho phản ứng thực hiện oxy hóa dung dịch cao su hay cao su trương nở trong dung môi tốt hơn thực hiện đối với cao su khô. Trong việc chế tạo Rubbones, người ta đưa một dung dịch benzene cao su có chứa 2,5% muối cobalt lên tới nhiệt độ 65°C và cho một luồng khí oxygen sục vào trong khoảng 40 giờ. Chất xúc tác được tách lấy bằng cách ly tâm và cho dung môi bốc hơi. Có nhiều loại oxide cao su được chế tạo, chúng được phân hạng theo tính hòa tan trong dung môi, vì có liên hệ tới mức độ oxy hóa của chúng.

Dạng oxy hóa cao nhất (Rubbones C) gần như tương ứng với một nguyên tử oxygen gắn vào hai nhóm isoprene, tức là $(C_5H_8)_2O$.

Có nhiều nhà khoa học nghiên cứu tới chất xúc tác oxy hóa cao su, đặc biệt nhất là Bloomfield và Farmer đã thực hiện với cao su thiên nhiên dạng dung dịch có sự hiện diện của acid acetic hay anhydride acetic. Hợp chất thu được có cộng thức nguyên tương tự công thức nguyên đã kể trên, chứa các nhóm hydroxyl và acetyl. Các tác giả này cũng đã thu được một oxide cao su tương tự qua tác dụng của acid peracetic không có sự hiện diện của chất xúc tác kim loại.

Việc chế tạo oxide cao su đã được cải thiện, đặc biệt do Stevens và Popham, họ đề xuất cho phản ứng xảy ra dưới áp lực, ở trường hợp này có thể tăng nồng độ (độ đậm đặc) cao su từ 20% lên 50%. Sau hết, cũng có thể cho phản ứng xảy ra ở trạng thái khô được bằng cách cán (qua máy nhồi cán) cao su với bột gỗ, nhằm tăng diện tích tiếp xúc lên và thực hiện phản ứng có linoleate Co hay Mn.

Sự oxy hóa cao su thiên nhiên có xúc tác đã được áp dụng cho latex. Tác dụng của sulfate đồng và sulfate mangan, nitrate cobalt và chloride sắt ở latex đã được Freundlich và Talalay nghiên cứu tới.

Tác dụng xúc tác oxy hóa cao su tổng hợp của các dẫn xuất đồng, mangan, cobalt và sắt đều khá giống sự xúc tác oxy hóa nhận thấy cho trường hợp của cao su thiên nhiên.

V. Tác dụng của chất oxy hóa:

V.1. Oxygen tự do:

Trước đây đã có những cuộc nghiên cứu chứng minh có sự gắn oxygen vào cao su sống tan trong benzene (Herbst), kể đó là sự gắn oxygen nguyên chất vào cao su (Peachey). Cũng như lập luận sự nhồi cán cao su mà kết quả là sự hóa dẻo, là một hiện tượng oxy hóa phức tạp (Fisher và Gray), Pummerer và Burkard xác định những thực nghiệm của Peachey và nghiên cứu tới tác dụng của một luồng khí oxygen đi vào một dung dịch hydrocarbon cao

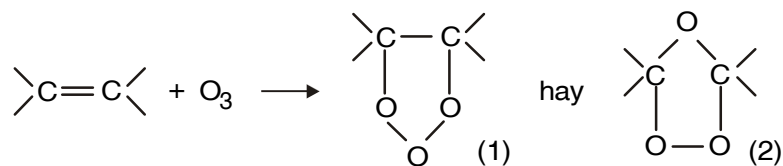
su rất loãng (0,27%), tan trong methylcyclohexan ở nhiệt độ thường. Sau một thời gian phản ứng khá lâu (khoảng 50 giờ), cũng gắn được 1 nguyên tử oxygen vào mỗi nhóm isoprene.

Boswell oxy hóa một váng cao su sống, mỏng, trong môi trường không khí, cao su này đã qua xử lý chiết rút acetone loại bỏ các chất kháng oxygen tự nhiên của nó. Ông có được một chất như là nhựa, tan trong acetone, không tan trong sulfur carbon, nhờ tính chất này ông phân giải được hai hợp chất có công thức nguyên là $C_{10}H_{16}O$ và $C_{25}H_{40}O_9$.

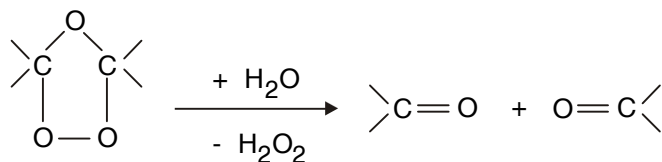
Phân tích chi tiết các nghiên cứu đề cập ở trên chứng tỏ tình trạng này còn mơ hồ, bởi vì các hợp chất có được qua nhiều tác giả khác nhau đã khác hẳn về điều kiện phản ứng. Các tác giả như Kemp đã tìm cách đào sâu chủ đề này và đưa đến nhận xét: có chất bay hơi tạo ra trong quá trình oxy hóa; mặt khác những hợp chất hủy đại phân tử vẫn còn, có hàm chứa những chức có oxygen như $-COOH$, $-OH$... Gần đây, các nhà khảo cứu của "Hội sản xuất - khảo cứu cao su Anh" (B.R.P.R.A.) mở rộng vấn đề này, mà một trong các kết quả đạt được là thuyết Farmer như đã nêu.

V.2 Tác dụng của ozone (O_3):

Ozone được biết là một chất phản ứng lên nối đôi, sự ozone hóa cho ra các ozonide:



Chất này không bền, bị thủy giải cho hai hợp chất carbonyl:



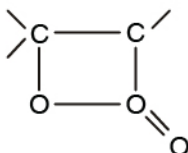
Quá trình khử ozone của hydrocarbon cao su đã được Pummerer và nhất là Harries nghiên cứu tới. Phản ứng thực hiện với cao su sống đã bị trương nở trong một dung môi không bị ozone tác dụng được như clorofoc (chloroform) hay acetate ethyl. Cho một luồng oxygen có chứa một tỷ lệ ozone đi vào dung dịch. Với 6% ozone sẽ có được một ozonide thông thường (1) hay (2) ứng với công thức nguyên $(C_5H_8O_3)_x$; với 12% ozone trở lên, có được một ozonide ứng với công thức nguyên $(C_5H_8O_4)_x$.

Ozonide thông thường thu được với một hiệu suất cao, sau khi cho dung môi bay hơi. Đó là một chất như dầu, không bền, phân tử khối không thể nào xác định chính xác được nhưng có lẽ khá cao bởi vì có nhiều phản ứng phân cắt chuỗi hydrocarbon và kéo dài phản ứng.

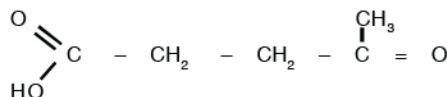
Ozonide của cao su thiên nhiên bị thủy giải bởi nước nóng rất dễ dàng cho ra aldehyde, acid và peracid levulinic cũng như những hợp chất chính của phản ứng. Thực hiện thủy giải có H_2O_2 tạo thành, chất tạo ra chủ yếu là acid levulinic⁽¹⁾, bên cạnh đó còn có acid formic, acid succinic và oxide carbon.

Quá trình khử ozone hydrocarbon cao su rất quan trọng cho việc đoán cơ cấu của cao su thiên nhiên chưa lưu hóa.

Ngoài nghiên cứu lý thuyết của Staudinger, kế đó là của Pummerer và Matthauss tới cơ cấu có thể có được của nhóm ozonide (1), isoozonide (2), molozonide (3), cần phải lưu ý tới sự khử ozone cao su tổng hợp.



1. Acid levulinic



V.3. Tác dụng của các chất oxy hóa khác:

Chất oxy hóa vô cơ:

KMnO_4 được biết là một chất oxy hóa nối đôi $\text{C} = \text{C}$. Những thử nghiệm đầu tiên với cao su thiên nhiên do Harries thực hiện: hòa trộn dung dịch KMnO_4 vào một dung dịch cao su benzene, có được một sản phẩm, nhưng chưa xác định được rõ. Boswell đưa ra một thực nghiệm, sử dụng KMnO_4 dạng dung dịch đậm đặc cho tác dụng với dung dịch cao su và tetrachloromethan CCl_4 (5% cao su), tránh oxygen khí trời. Sau nhiều ngày khuấy trộn ở nhiệt độ thường, cho oxide cao su kết tủa bằng methanol (cồn methyl), cao su này có dưới dạng của một khối nhão ứng với công thức nguyên $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}$. Hợp chất này có phân tử khối hầy còn khá cao bởi vì nó không tan trong cồn hay acetone vẫn còn khả năng gắn oxygen bằng cách phơi ngoài trời đơn giản, để đạt tới thành phần $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Một công trình nghiên cứu sâu đã được Robertson và Mair công bố tiếp đó. Hai tác giả này sử dụng kỹ thuật của Boswell, nhưng với độ đậm đặc của KMnO_4 khác nhau nhằm gắn 1, 2, 3... 10 nguyên tử oxygen cho mỗi nhóm $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Kết quả là oxide cao su có hình dạng ngoài thay đổi từ thể đặc màu vàng nhạt dần hồi yếu đến thể nhựa giòn và không màu.

Dù rằng hàm lượng oxygen của những sản phẩm oxy hóa với KMnO_4 là khá cao nhưng độ chưa bão hòa hầy còn rất lớn. Giải thích đưa ra là những hợp chất phân hủy được tạo từ những phân tử hóa hợp oxygen mạnh có chức $-\text{COOH}$ và $-\text{OH}$, mặt khác từ những đoạn chuỗi polyisoprene gần như giữ được độ chưa bão hòa ban đầu của chúng. Ở các phản ứng này, ta có thể nhận ra acid formic, acid acetic, acid oxalic, acid levulinic và những chất nhựa oxyhydril hóa mạnh.

Chắc chắn kết quả này đã đưa đến một khảo cứu khác vì KMnO_4 không cho các phản ứng đơn giản đủ để khai thác và đi đến những kết luận có giá trị về phương diện khoa học, trong khi về phương diện thực tế ta không thể áp dụng được.

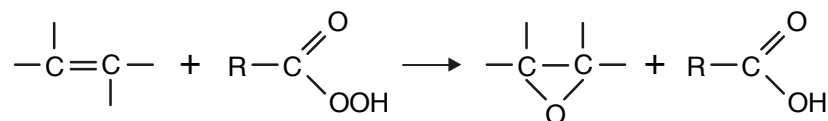
H_2O_2 được dùng như chất oxy hóa dung dịch cao su. Khuấy trộn lâu một dung dịch có chứa 4% cao su tan trong tetrachloromethan (CCl_4), hiện diện của một dung dịch nước có 3% H_2O_2 , ở nhiệt độ bình thường sẽ thu được hai chất. Lớp nước có khối keo trắng hút O_2 nhanh chóng lúc tiếp xúc với không khí. Lớp dung môi cho một sản phẩm màu vàng trong, khá cứng và đặc biệt tan trong ether. Từ đó, ta kết tủa bằng methanol cho một chất ứng với công thức $C_{25}H_{40}O$, hãy còn hảo oxygen, phần này theo Boswell có thể sánh được với hợp chất có được bởi tác dụng của $KMnO_4$. Phần tan trong CCl_4 và không tan trong ether thì ứng với thành phần $C_{15}H_{24}O$.

Tuy nhiên, sự oxy hóa cao su bởi dung dịch oxy già (H_2O_2) còn phức tạp hơn kết quả có được bởi Boswell. Nhiều nhà khảo cứu đã đào sâu chủ đề, đặc biệt là Robertson và Mair, Mair và Todd, Kagan và Sukhareva, kể đó là Bloom-Field và Farmer. Trong khi đó cần nhấn mạnh tới sự kiện những nhà khoa học Bloomfield và Farmer không sử dụng H_2O_2 duy nhất mà còn có sự hiện diện của acid acetic và có lẽ chất phản ứng thật là acid peracetic.

Sự oxy hóa cao su bởi H_2O_2 đã được ủng hộ ở Mỹ đòi hỏi nhồi cán cao su với BaO_2 kế đó xử lý với acid chlorine hydride mà ứng dụng được xem xét tới là chế tạo "chewing gum". Một tài liệu khác đã đề nghị dùng H_2O_2 để oxy hóa cao su latex, tiếp đó chlorine hóa. Sau hết, Bloomfield, Farmer và Schidrowitz đã nghiên cứu tới phương pháp oxy hóa nóng latex đã ly tâm, ổn định hóa và khử amoniac đưa tới một hợp chất dẻo và dính.

Peracide hữu cơ:

Peracide $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-OH$ được biết dùng để oxy hóa nối đôi $C=C$. Tổng quát chúng phản ứng cho ra epoxy:

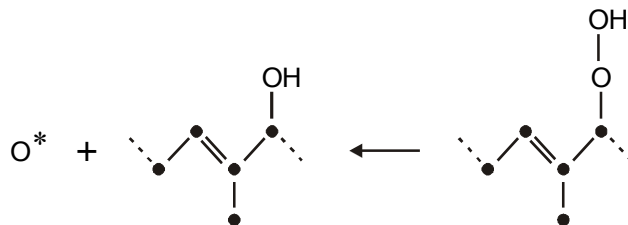


Từ năm 1932, được biết phản ứng của cao su khô hay của dung dịch cao su với peracid chỉ phương dưới 45°C cho ra các nhóm hydroxyacetyl. Bloomfield và Farmer dùng acid peracetic không có acetyl peroxide, có được chất tan trong alcol, ether và acetone nhưng không tan trong các hydrocarbon chỉ phương. Về phương diện lý thuyết, phản ứng chắc chắn phức tạp hơn sự “epoxy hóa” đơn giản. Ta có thể thừa nhận các chức oxyhydril tạo ra khả dĩ acetyl hóa được bởi CH₃-COOH tiếp đó; chắc chắn có sự phân cắt chuỗi.

Acid perbenzoic và acid monoperphthalic cũng đã được khảo sát, nhưng kết quả có được không khác mấy so với kết quả được biết cho trường hợp acid peracetic. Các peroxide R-O-O-R cũng đã được xét thử, nhưng hiện tượng oxy hóa mà chúng khởi phát hã còn phức tạp hơn trường hợp của peracid, chúng xúc tác sự kích hoạt bởi oxygen; nhưng bù lại vắng mặt oxygen, chúng có khả năng gây ra các phản ứng như là lưu hóa.

V.4. Bản chất của các chức có oxygen:

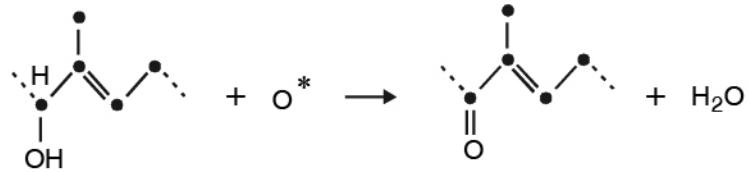
Naylor và Bloomfield đã nghĩ ra hàng loạt giả thuyết giải thích sự thành lập các chức có oxygen phát xuất từ hydroperoxide sơ cấp của thuyết Farmer. Sự phá hủy chức hydroperoxide đưa tới lập một chức rượu:



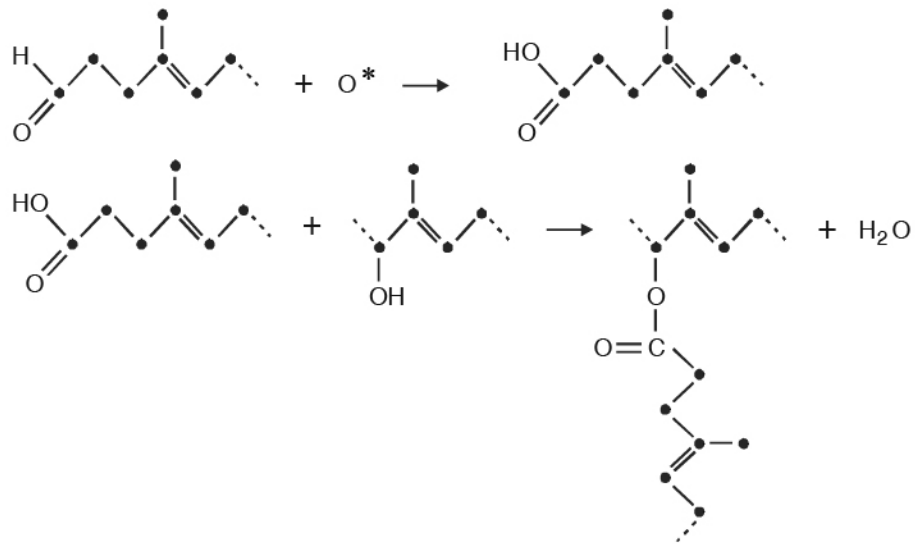
Oxygen hoạt hóa xuất xứ từ chức hydroperoxide có thể kích hoạt một nối đôi gây đứt chuỗi và tạo thành 2 carbonyl:



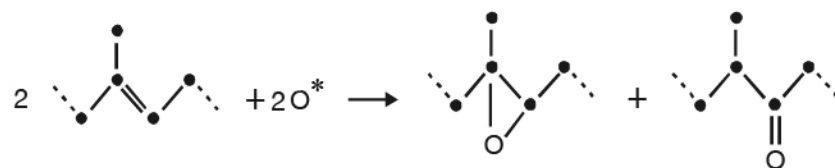
Oxygen hoạt hóa này còn có thể kích hoạt một oxyhydril đã tạo ra và oxy hóa thành cetone không gây đứt chuỗi:



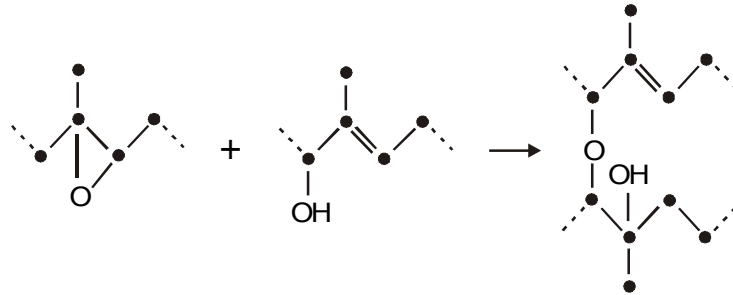
Các aldehyde được tạo ra trước đó có thể bị oxy hóa thành acid carboxylic; các acid này có khả năng ester hóa được các oxyhydril:



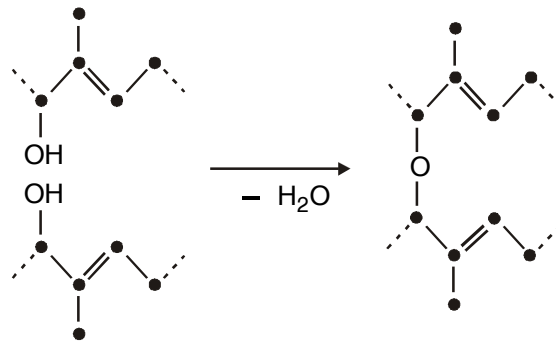
Ta còn có thể tiên đoán có sự thành lập epoxy ở vị trí nối đôi; đó cũng là nguyên tắc phản ứng chính của hydroperoxide ở nối đôi, do đó sự sắp xếp lại có thể là:



Epoxy cũng có thể phản ứng với một oxyhydril theo phản ứng thông thường cho ra một ether:



Ta lưu ý phản ứng cuối này có xu hướng gắn hai hoặc nhiều chuỗi với nhau, gây ra hiệu ứng lưu hóa. Theo cùng nhiều chiều hướng, ether hóa hồ tương hai oxyhydril cùng với sự khử nước để sinh ra một cầu liên phân tử:



Người ta đã nhận thấy rõ sự tạo thành nước trong vòng phản ứng oxy hóa cao su. Tuy nhiên, không thể dựa vào sự xuất hiện H_2O này mà chọn một trong ba giả thuyết đưa ra được ưa chuộng nhất, bởi vì phản ứng hủy đầy đủ cho một đoạn chuỗi carbon đương nhiên sinh ra CO_2 và H_2O .

Những lược đồ này không tra cứu tường tận được mọi tính chất có thể có. Hơn nữa các nối đôi có thể tự di chuyển và dọc theo cùng chuỗi hydrocarbon cao su có thể cho ra mọi phản ứng.

Ở điều kiện này, các phương pháp phân giải hóa học thông thường đều không thích hợp và chỉ có thể khảo sát sự hiện diện của nhóm chức ở oxide cao su. Công việc này đã được Hilton, kế đó là Naylor dốc tâm làm với Rubbone loại B có 10,8% oxygen và loại C có 13,3% oxygen.

Sau đây là đại cương về phương pháp phân giải đã sử dụng:

– Oxygen nguyên (phân giải nguyên tố qua phản ứng cháy ngầm).

– Oxygen thuộc peroxide (phương pháp Zerewitinoff được Bolland cải tiến).

– Oxygen của nhóm $-\text{COOH}$ (phép đo kiềm tính).

– Oxygen của nhóm $-\text{COO}-\text{R}$ (savon hóa)

– Oxygen của chức rượu nhì (hydrogen linh động)

– Oxygen của chức carbonyl $\text{>C}=\text{O}$ (phương pháp Lund)

Các chức ether và epoxy theo các tác giả kể trên, ngược lại, không thể định phân được như ý. Độ chưa bão hòa được đo bằng chỉ số iodine theo phương pháp Kemp. Kết quả có được chứng tỏ tỉ lệ hydroperoxide lần lượt giảm, độ oxy hóa nguyên liệu tăng lên. Các Rubbone được oxy hóa nhiều nhất chỉ chứa lượng hydroperoxide vào khoảng từ $10^{-2}\%$ đến $10^{-3}\%$.

Phân giải định lượng oxygen của những chức khác nhau ở trong Rubbone C chỉ cho kết quả 5,9%, trong lúc oxygen nguyên có được qua phản ứng cháy ngầm lên tới 13,3%. Theo Naylor, có sự khác biệt là do các chức epoxy chưa định lượng. Chỉ số iodine cho thấy rõ sự biến mất của một số nối đôi tương ứng với các nối đôi bị biến đổi thành epoxy.

Toàn bộ công việc kể trên đưa đến nhận định là ở các oxide cao su Rubbone chẳng hạn, oxygen được tìm thấy ở dưới dạng epoxy hay ether, kế đó là rượu, những chức carbonyl và carboxyl rõ ràng hiếm hơn. Sau cùng, các nhóm peroxide còn hiếm hơn nữa.

VI. Chất bảo vệ (Chất kháng oxygen)

Đó là chất kháng oxygen hay gọi dễ hiểu hơn “chất phòng lão” hay “chất chống oxy hóa”⁽¹⁾.

Một số loại cao su thiên nhiên ở trạng thái thô chống lại được sự oxy hóa nhờ vào sự hiện diện sẵn có trong cao su một chất gọi là chất kháng oxygen thiên nhiên. Ta còn có thể cho vào cao su sống để hiệu quả kháng oxy hóa được cao hơn, chất gọi là “kháng oxygen” tổng hợp.

Như thế, những sản phẩm cao su thiên nhiên sống đã trải qua quá trình tinh khiết hóa như “mủ crêpe trắng” chẳng hạn, bị loại bỏ đa số chất kháng oxygen tự nhiên sẽ bị lão nhanh hơn.

Điều đáng lưu ý là những chất “kháng oxygen” tổng hợp (nhân tạo) được đưa ra dùng để bảo vệ cao su lưu hóa đều tương đối ít công hiệu trong việc bảo vệ cao su sống.

Những chất khả dĩ được biết có tác dụng làm chậm oxy hóa cao su sống là Santovar O và A (tên thương mại của Monsanto Chemical) có thành phần hóa học là ditertbutyl và ditertamyl hydroquinone và Ionol (tên thương mại của Shell Chemical) có thành phần là 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol.

Các phi kim họ lưu huỳnh hình như đặc biệt có chức năng như chất ngăn trở oxy hóa cao su sống, trong lúc chính lưu huỳnh được xem như chất bảo vệ tốt của cao su lưu hóa. Ch. Dufraisse cho biết nguyên tố lưu huỳnh hữu hiệu gấp 4 lần hydroquinone trong việc bảo vệ aldehyde benzoic. Cả đến lưu huỳnh dưới dạng monosulfur hay disulfur chi phương cũng rất hữu hiệu. Boggs và Follansbee đã chứng minh selenium cũng có thể là telunium (Te) đều là chất bảo vệ.

Điều này còn rõ hơn khi cốt yếu là sự oxy hóa có ánh nắng, ta có thể tóm tắt ý này qua công việc của Kalke và Bruce: “Đa số

1. Hậu quả của oxy hóa cao su là sự lão .

chất kháng oxygen thông dụng trên thị trường có khuynh hướng tăng hoạt loại oxy hóa này hơn làm chậm”. Theo thực tế, phenyl- β -naphthylamine có khuynh hướng gây tăng lượng oxygen hấp thu bởi cao su thiên nhiên chưa lưu hóa, trong lúc lưu huỳnh hay hydroquinone tác dụng theo chiều hướng nghịch lại (Bảng VII.1):

Bảng VII.1: Lượng oxygen được cao su chưa lưu hóa hấp thu (nhiệt độ 46°C)

CAO SU KHÔNG CÓ OXIDE KẼM		CAO SU + OXIDE KẼM (ZnO)		
PBNA(%)	số O ₂ được hấp thu (cm ³ /g/giờ)	chất kháng oxygen	%	số O ₂ h.thu (cm ³ /g/giờ)
0	19 x 10 ⁻⁴	không có	-	57 x 10 ⁻⁴
0,5	26 x 10 ⁻⁴	PBNA	2	157 x 10 ⁻⁴
1	22 x 10 ⁻⁴	DNPD	2	106 x 10 ⁻⁴
2	22 x 10 ⁻⁴	lưu huỳnh	2	26 x 10 ⁻⁴
4	20 x 10 ⁻⁴	hydroquinon	2	26 x 10 ⁻⁴
PBNA	phenyl- β -naphthylamine			
PNPD	Di- β -naphthyl-p-phenylendiamine			

Về cao su tổng hợp, ta cho chất bảo vệ vào nói chung là để đa phân hóa. Ta sẽ đề cập ở phần khác.

B. SỰ LÃO HÓA CỦA CAO SU LƯU HÓA

Marzetti là người đầu tiên đã chứng minh lượng oxygen hóa hợp với cao su tương đối nhỏ và vào khoảng 1% đối với cao su đủ để làm biến mất hầu như hoàn toàn các tính chất cơ lý của cao su lưu hóa. Neal cho biết sự hấp thu 1% oxygen ở nhiệt độ là 25°C gây giảm tới 93% sức chịu kéo đứt. Kemp cho biết thêm lượng oxygen từ 1,7% đến 2% đưa tới hư hỏng hoàn toàn cao su lưu hóa, nhưng liên quan tới việc mất khả năng chịu kéo đứt thì tùy thuộc vào hai yếu tố là nhiệt độ và bản chất của cao su đã lưu hóa.

Về phương diện thực tế, vấn đề oxy hóa cao su lưu hóa chắc

chấn quan trọng nhiều hơn vấn đề oxy hóa các đại phân tử polyene. Bù lại, chính vấn đề cuối lại là đối tượng của đại đa số công cuộc khảo cứu triệt để; người ta dùng danh từ kỹ thuật hơn là nghiên cứu sự lão hóa của cao su lưu hóa vốn là đối tượng của một số rất nhỏ khảo cứu tầm mức quan trọng trực tiếp. Mọi công việc này không thể nêu ra hết được, do đó ta giới hạn những điểm chủ yếu.

Sự lão hóa của cao su lưu hóa bị ảnh hưởng không chỉ bởi bản chất cao su, mà còn bị ảnh hưởng bởi bản chất của “chất lưu hóa” và điều kiện lưu hóa, bản chất của chất độn và chất phụ gia, bản chất của chất kháng lão cũng như tỉ lệ dùng của chúng.

Mặt khác, các điều kiện vật lý về sự lão hóa đều rất quan trọng. Nhiệt, ozone, các tia sáng đều đẩy nhanh sự hư hỏng cao su.

1. Sự tác kích bởi oxygen – ảnh hưởng nhiệt và áp lực

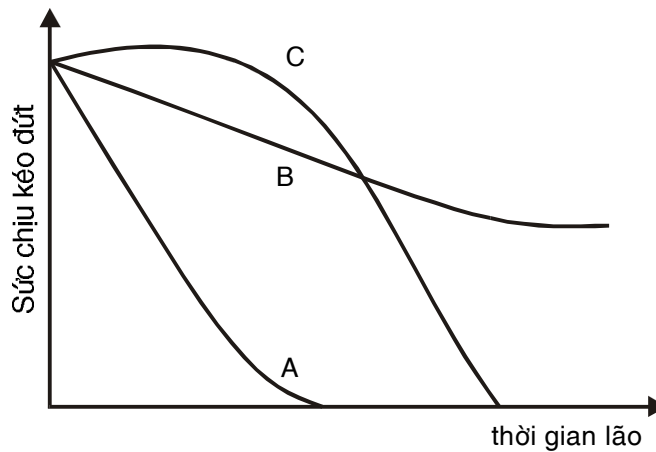
Có nhiều cách quan sát sự tác kích cao su lưu hóa bởi oxygen, nhưng thực hiện cho cao su vào cái bơm Bierer – Davis được xem như phương pháp nghiên cứu về sự gia tốc lão hóa. Như thế khi những văng cao su mỏng được đưa vào thiết bị bơm và xử lý ở 70°C với áp lực oxygen vào khoảng 20kg/cm², sự oxy hóa trở nên nhanh đủ để gây phản ứng nổ. Có lẽ cách oxy hóa như thế phải tách ra riêng khi trường hợp hóa lão ở điều kiện bình thường và phải hợp lại những điều kiện thái quá như nhiệt độ và áp lực cao để loại bỏ phản ứng này. Nếu muốn rút ra kết luận, ta phải nghĩ sự gia tốc lão hóa chỉ có ảnh hưởng gián tiếp đến sự lão hóa bình thường và rất khó lập được tương quan có giá trị giữa hai hiện tượng.

Sự khiếm khuyết về tương quan giữa sự gia tốc oxy hóa ở điều kiện của phòng thí nghiệm và sự oxy hóa bình thường cao su lưu hóa sử dụng trên thị trường, đã tạo nên một suy định về sự hiện diện của nhiều loại phản ứng hóa học.

Từ công cuộc nghiên cứu của Stevens, hầu hết các nhà sưu tầm đều thừa nhận sai lầm là xét sự biến thiên của sức chịu kéo

đứt là tiêu chuẩn tốt nhất để theo dõi sự hư hỏng của cao su lưu hóa trong quá trình bị lão.

Đặt sức chịu kéo đứt theo trục tung và thời gian lão theo trục hoành, các đường biểu diễn vạch ra được giúp so sánh sức chịu lão của nhiều hỗn hợp cao su khác nhau với cao su chuẩn và đánh giá được hoạt tính của chất chống lão. Với phương pháp này, sự thuyết minh kết quả đạt được có thể nói là khó. Nhờ vào ví dụ của Neal và Vincent, người ta làm sáng tỏ sự khó thuyết minh: (xem hình VII.1)



Hình VII.1: Các đường biểu diễn lão

Đường biểu diễn A là một cao su không có chất kháng lão, hai đường biểu diễn B và C là đường biểu diễn lão của cùng cao su nhưng có hai chất kháng lão phân biệt. Ta thấy đường B có dạng tương tự với đường biểu diễn chuẩn A. Ngược lại đường biểu diễn C, lúc đầu sự lão tỏ ra thuận lợi hơn B, tiếp đó dốc xuống và trở nên xấu hơn B.

Điều này gián tiếp chứng tỏ có sự hiện diện của nhiều loại phản ứng oxy hóa. Như vậy dạng của đường biểu diễn tùy thuộc vào loại oxy hóa bị chậm bởi chất kháng lão. Sự thuyết minh có lẽ còn khó hơn nữa nếu ta biết có một số hóa chất không chỉ có tác dụng làm chậm phản ứng oxy hóa, mà còn có tác dụng thực sự lập

ra các cầu nối giữa các phân tử đã bị đứt chuỗi hay đứt cầu một phần nào trong vòng hóa lão.

Hiện tượng cuối vừa đề cập đã đưa tới các nhà khoa học nghiên cứu một phương pháp dựa vào sự dẫn chùm (dẫn loi, nói ra) liên tục và gián đoạn bắt buộc; sự khác biệt quan sát thấy trong lúc lão giữa 2 kiểu do biểu hiện đặc tính về sự tạo mạng bởi sự thành lập cầu liên chuỗi.

Phương pháp theo dõi này có thể nói là tiến bộ, bởi với phương pháp cổ điển dựa vào phép đo sự mất đi của sức chịu kéo đứt, dù rằng cơ bản hãy còn đang được tranh luận.

Kết quả đầu của phương pháp mới này gây chú ý tới tính đặc biệt của chất gọi là “désactiveur”⁽¹⁾ có tác dụng như chất kết mạng (lập cầu hóa học) khác với chất “ngừng phản ứng” tự oxy hóa peroxide. (J. Le Bras).

Ch. Dufraisse và cộng sự viên nghiên cứu sự gắn oxygen theo dõi sự oxy hóa, kế đó là nhiều nhà khoa học khác, giúp theo dõi sự oxy hóa, nhưng không tiên liệu được kết quả chung kỳ hư hại. Trường hợp của các “désactiveur” là một thí dụ khá hùng hồn bởi vì những chất này, như các chất kháng oxygen, làm chậm sự suy giảm tính chất cơ lý của cao su lưu hóa, nhưng chỉ tác dụng tương đối ít với sự gắn oxygen vào cao su.

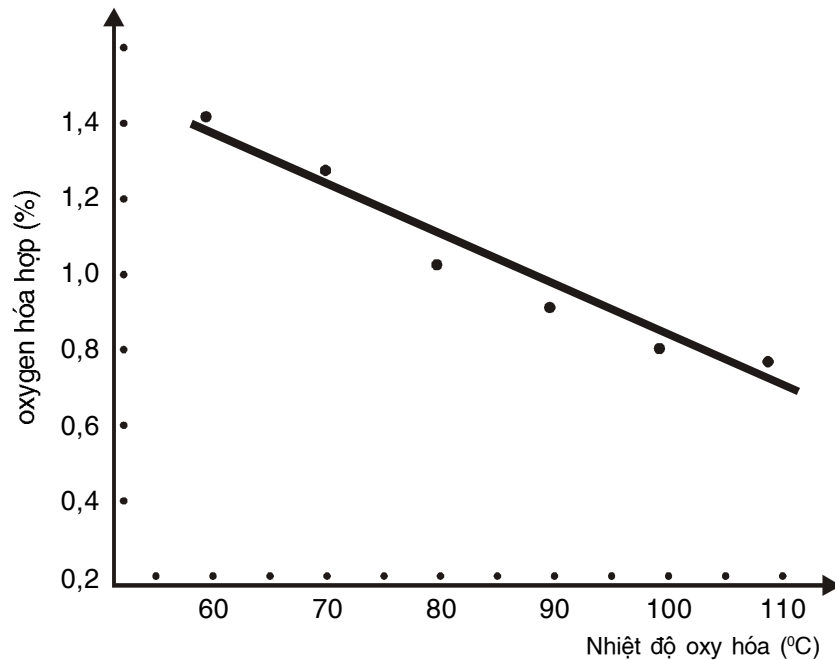
Trong các phương pháp theo dõi khác được dùng tới, ta có thể kể tới cuộc nghiên cứu hóa lý về phản ứng biến thiên theo nhiệt độ và nồng độ oxygen. Các nhà nghiên cứu như Bierer và Davis, Williams và Neal đã chứng minh hệ số nhiệt độ oxy hóa thay đổi giữa 2,0 và 2,5 cho một biến thiên 10°C. Hệ số này được xem như hệ số nhiệt độ bình thường cho một phản ứng hóa học.

Những thực nghiệm khác xảy ra ở nhiệt độ cao hơn là từ 80

1. Chất “désactiveur” là chất kháng lão không có tác dụng cản trở hóa chậm sự hấp thu oxygen vào cao su lưu hóa như những chất kháng lão thông thường mà có tác dụng tái lập cầu nối giữa các phân tử cao su bị đứt cầu hay đứt chuỗi trong quá trình lão.

đến 100°C đã chứng tỏ hệ số có xu hướng giảm. Và lại, khi ta xét ảnh hưởng của áp lực oxygen tới phản ứng oxy hóa, ta sẽ thấy tốc độ của phản ứng không hề tỉ lệ với sự tăng gia áp lực, mà là tăng chậm nhiều hơn áp lực. Từ nhận định này đi tới chứng tỏ không thể thực hiện phản ứng oxy hóa đơn giản và rất khó mà áp dụng nguyên tắc thông thường vào đánh giá kết quả các phản ứng nhằm lập dự đoán về sự kết hợp của cao su với oxygen trong từng trường hợp.

Nhiệt độ phản ứng oxy hóa được xét rất là quan trọng. Thật thế, lượng oxygen cần để gây ra hư hỏng (chẳng hạn đo theo độ giảm sức chịu kéo đứt), giảm rất dễ theo sự gia nhiệt như hình sau đây trích từ khảo sát của Kemp, Ingmanson và Mueller:



Hình VII.2: Biểu đồ oxy hóa theo nhiệt độ

Ta thấy rõ lượng oxygen cần để giảm phân nửa sức chịu kéo đứt ban đầu của một cao su lưu hóa thay đổi từ 1,2% đến 0,65% khi nhiệt độ đi từ 60°C lên 110°C.

Người ta đã kiểm chứng nung nóng cùng một cao su ở 110°C không có oxygen hiện diện trong suốt cùng một thời gian, thực sự sẽ không có sự thay đổi về tính chất cơ lý.

Đây còn là chứng cứ thêm nữa về hiện tượng nói trên, biết rằng sự hư hỏng cao su bởi oxy hóa không thể xem như là trường hợp phản ứng oxy hóa đơn giản như trong hóa hữu cơ.

Một cuộc khảo sát được thực hiện bởi Neal và Northam đã chứng tỏ một tình huống khác của vấn đề và tính cực phức tạp của nó. Nếu nghiên cứu nhiều chất bảo vệ kháng lão khác nhau và so sánh hiệu quả của chúng lần lượt qua những cuộc thử nghiệm tĩnh học, động học, là thử nghiệm sinh ra đường rãnh nứt uốn gấp bình thường, ta sẽ thấy sự phân hạng bị đảo lộn. Phenyl-β-naphthylamine (PBNA) đều tích cực trong cả hai trường hợp, nhưng di-β-naphthyl-p-phenylene diamine (DNPD) thì rất tích cực chống oxy hóa tĩnh, trong lúc rất tầm thường cho việc chống oxy hóa động; trái lại so với DNPD hiệu quả nghịch xảy ra trong trường hợp dùng diphenylamine (DPA), như bảng chứng minh sau đây:

Chất bảo vệ kháng oxygen sử dụng	Cường độ của hiệu quả phòng chống (%), +	
	ở bơm áp suất O ₂	chịu uốn dập liên tiếp
PBNA	100	100
DPA	30	90
DNPD	120	30

Có nhiều loại chất bảo vệ kháng oxygen cho cao su lưu hóa, chất thì đặc biệt đưa ra nhằm bảo vệ chống nhiệt, chất thì kháng lại sự hư hỏng bởi oxy hóa động, chất thì để kháng lại sự lão hóa ở nhiệt độ thường. Để hiệu quả hỗ tương với nhau, người ta (như Semon chẳng hạn) đã khảo sát sự phối hợp giữa phenyl-β-naphthylamine và N,N' - diphenyl-p-phenylene diamine. Còn hiệu quả hơn nữa là chất như triphenyl stilben hay phthalocyanine đồng,

theo Howland và Vincent với lượng nhỏ chúng có tác dụng tăng hoạt tính của vài chất kháng lão nào đó rất dễ dàng.

II. Hiệu quả của khói đen carbon⁽¹⁾ trong sự oxy hóa

Các khói đen carbon, và nhất là khói đen carbon tăng cường lực cao su, chắc chắn có một tác dụng với tính oxy hóa của cao su thiên nhiên và của cao su tổng hợp butadiene–styrolene vấn đề này đã đưa tới nhiều cuộc khảo cứu vì nó chịu các hậu quả thực tế, nhất là ở lĩnh vực vỏ xe (lốp), tác dụng của khói đen tới tính oxy hóa của cao su lưu hóa đã tham dự vào phần lớn các hiện tượng ma sát.

Các nhà khoa học Lyon, Burgess và Sweitzer đã chứng minh khói đen carbon có thể có chức năng như chất ngăn trở hoặc chất gia tốc oxy hóa cao su. Tác dụng ngăn trở biểu hiện chẳng hạn với cao su tổng hợp butadiene–styrolene “nguội” ở trạng thái chưa lưu hóa, nhưng hình như sự giảm bớt độ oxy hóa là nhờ vào sự thành lập “nồi cao su” bởi phản ứng của cao su với khói đen carbon ở nhiệt độ cao. Và lại, ta có thể thừa nhận không có sự khác biệt đáng kể giữa cao su tổng hợp butadiene–styrolene (styrene–butadiene) và cao su thiên nhiên về phương diện oxy hóa, theo Van Amerongen, khói tăng cường lực có tác dụng gia tốc sự oxy hóa của cao su thiên nhiên. Kuz'minskii nghĩ rằng khói đen carbon gia tốc oxy hóa cao su lưu hóa có chứa các chất bảo vệ kháng oxygen bởi vì chúng hút lấy và vô hiệu hóa chất kháng oxygen. Watson cũng như Garten đã chứng minh có hiện diện của các phản ứng gốc giữa cao su và khói đen, mang đến một giải thích về hiệu quả bảo vệ cao su sống của khói đen carbon: khói đen phản ứng với những gốc tự do và với những chất trung gian oxy hóa cao su, như thế tham gia vào cạnh tranh với chính oxygen vừa loại trừ một phần tính có thể phản ứng của nó.

1. Carbon black (Anh, Mỹ): noir de carbone (Pháp)

Về chức năng của khói đen trong sự gia tốc oxy hóa cao su (thiên nhiên và tổng hợp) lưu hóa với lưu huỳnh, Shelton nghĩ là phải bỏ túc thuyết của Kuz'minskii về sự hấp thu chất bảo vệ bởi chức năng xúc tác của khói đen; theo đó chúng gây ra sự phân tích các peroxide thành gốc tự do khả dĩ mở đầu oxy hóa chuỗi cao su được (phản ứng mở đầu). Sau hết, Van Amerongen kích thích tính hòa tan cực mạnh của oxygen trong cao su độn với khói đen có thể ảnh hưởng lên sự gia tăng tốc độ oxy hóa. Điều này phù hợp với nhận định về tốc độ oxy hóa của một cao su lưu hóa tăng theo hàm lượng khói đen và theo tỉ diện của khói; ngoài ra phải kể tới sự kiện khói đen nhóm "lò" kém tích cực hơn khói "hầm".

III. Ảnh hưởng của kim loại "hào oxygen"

Độc tính của vài nguyên tố kim loại như đồng, mangan và phụ là sắt, cobalt, nickel đã được biết rõ và đã đề cập ở cao su sống chưa lưu hóa.

Ở cao su lưu hóa, sự hiện diện của những vết muối đồng hay mangan sẽ gia tốc oxy hóa rất lớn và thể hiện qua sự hóa nhựa (chảy nhựa), tính chất cơ lý của cao su lưu hóa mất đi nhanh chóng. Một trong những công bố đầu tiên có lẽ là công bố Miller.

Thompson nhận xét các muối đồng còn độc hơn nữa khi có hiện diện của chất dầu, giúp muối này phân tán dễ dàng trong cao su. Weber tiếp đó nghiên cứu hiệu quả này một cách có hệ thống hơn và đã đưa ra kết luận như sau:

- Đồng là chất độc ở trường hợp lưu hóa nguội với S_2Cl_2 hơn là ở trường hợp lưu hóa nóng.
- Hàm lượng đồng phải dưới $5 \times 10^{-3}\%$ ở cao su lưu hóa nguội với S_2Cl_2 và dưới $10^{-2}\%$ (0,01%) ở cao su lưu hóa nóng.
- Sự hiện hữu của chất dầu tỏ rõ những hiệu quả của đồng.

Bù lại, cho phthalocyanine đồng vào cao su (nhồi cán bằng máy, Morley nhận thấy những lượng cao của sắc tố này đều

không có tác dụng tới sự lão, có lẽ vì tính bền hóa học cao của nó đã làm mất tác dụng của đồng.

Tính hòa tan cực yếu vào hydrocarbon cao su của dẫn xuất đồng này cũng là dẫn chứng; biết rằng quan niệm này cũng nhằm vào những dẫn xuất khác của đồng hay mangan. Từ đó đi tới ý tưởng có hợp chất độc và hợp chất gần như trơ của đồng và mangan. Một lầm lẫn khá phổ biến là xem Cu hay Mn như không thể ion hóa được, trong lúc lại ưu tiên đề cập tới tính hòa tan trong hydrocarbon cao su hơn.

Villain dựa vào kết quả nghiên cứu các chất muối đồng khác nhau ở lò hấp geer và ở bơm oxygen đưa ra bảng phân loại như sau:

stearate đồng... resinate đồng...	rất độc
sulfate đồng... chloride đồng...	độc
acetate đồng... oxide đồng... bột đồng...	độc trung bình
sulfur đồng...	ít độc

Bảng này chứng tỏ khá rõ là độc tính liên hệ với tính hòa tan trong cao su; ta cũng thấy hiệu quả của acid béo (như acid stearic) tác kích muối đồng cho ra những hóa hợp đồng tan hơn. Nguồn truyền độc bởi đồng và mangan chủ yếu là những chất độn vô cơ có tính kinh tế hơn như: bột đá vôi (carbonate calcium), sét kaolin, tinh đất... và vài chỉ sợi nào đó, ta cần lưu ý khi sử dụng chất độn nói trên. Các chất phụ gia khác như: chất gia tốc lưu hóa, chất kháng oxygen (kháng lão), oxide kẽm, chất hóa dẻo cao su, theo nguyên tắc đã được các xưởng sản xuất hóa chất kiểm tra nghiêm ngặt (hóa chất nhập) và nguy hiểm về sự truyền độc hầu như không có.

Với những chất độn thường có thể còn lẫn lộn mangan trong

đó, ta chấp nhận chúng cho vào cao su sao cho không quá $5 \times 10^3\%$ Mn. Trong khi đó quan niệm này khá nới lỏng và tùy thuộc vào dạng chất có nguyên tố độc.

Như lượng $7 \times 10^{-3}\%$ Mn dưới dạng carbonate mangan (MnCO_3) ở trong bột đá vôi CaCO_3 thì gần như vô hại. Bản chất lưu hóa hình như có chức năng liên quan tới độc tính của Mn; cao su lưu hóa có chất gia tốc MBT chịu tốt hơn cao su lưu hóa có DPG. Ta có thể nghĩ rằng các chất gia tốc lưu hóa nhóm thiazole và dithio-carbamate cho ra một cách dễ dàng muối đồng tương đối tan ít trong cao su, như vậy ít độc và che khuất nguyên tố độc. Bù lại, các guanidine và thiuram không có khả năng này, nhưng có thể nói là chưa có một chứng cứ thực nghiệm trực tiếp nào.

Cùng chiều hướng, có một số chất hữu cơ có khả năng làm giảm nhẹ bớt hiệu quả độc rất rõ của đồng hay mangan, chắc là tạo ra chất phức hợp khá bền và tan ít trong cao su, những hợp chất này có thể gọi là “chất phức hợp”. Ta có thể kể:

- Disalicylal ethylene diamine, disalicylal propylene diamine: kháng đồng rất tốt, kháng oxygen yếu hoặc không;
- Dinaphthyl-p-phenylene diamine (DNPD): kháng đồng rất tốt, kháng oxygen khá tốt; diphenyl-p-phenylene diamine (DPPD): kháng đồng tốt, kháng oxygen rất tốt;
- Phenyl cyclohexyl-p-phenylene diamine: kháng đồng tốt, kháng oxygen tốt;
- N-(p-tolylsulfonyl)-N'-phenylene-p-phenylene diamine kháng đồng tốt, kháng oxygen tốt.

Về cao su tổng hợp, chúng không phải là không nhạy với kim loại hãm oxygen. Neal và Ottenhoff đã chứng minh cao su tổng hợp butadiene-styrolene lưu hóa bị hư hỏng bởi sự hiện diện của muối đồng hay mangan tan được trong cao su, nhưng so ra hiệu quả kém mạnh hơn trường hợp cao su thiên nhiên. Ta sẽ đề cập trong phần khác.

IV. Hiệu ứng ánh nắng và ozone:

Ánh nắng mặt trời và ozone O_3 có những hiệu ứng nào đó tới cao su và đặc biệt là cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp buta–diene–styrolene. Trong cả hai trường hợp, ta thấy các hiệu ứng chủ yếu giới hạn ở bề mặt, ít nhất ở giai đoạn hư hỏng đầu tiên.

Qua thực nghiệm, người ta nhận thấy tia mặt trời gây ra những hiện tượng oxy hóa phức tạp, tổng quát, thể hiện qua “sự chảy nhựa” lầy nhầy, kể đó hóa cứng tiếp bề mặt vật dụng cao su, cùng với sự xuất hiện một hệ thống đường răn nứt đặc biệt tựa như đồ sành cũ. Ozone từ thượng tầng khí quyển tác dụng một cách khác biệt, tác kích ở bề mặt cao su, như vậy các đường răn nứt song song với nhau và toàn bộ thẳng góc với phương bất buộc

Sự hư hỏng bởi ánh nắng đã được quan sát suốt một thời gian khá lâu, hiện tượng được chú ý ngay từ khi người ta quan sát sự chịu đựng của các vật dụng cao su tiêu dùng để ngoài ánh nắng, đây là trường hợp thông thường nhất. Việc khảo sát tác dụng của ozone thì muộn hơn, nhưng gần đây mới được phát triển khá phong phú.

Khảo sát toàn bộ cả hai loại hư hỏng có vẻ là chính đáng vì chúng xuất hiện thường cùng một lượt, nhưng không giống với cơ chế hư hỏng hóa học.

Nhiều nhà khoa học nghĩ rằng cả hai hiện tượng đều cùng một cơ chế hóa học; thực ra xác nhận hai sự việc đều giống hệt có vẻ phiêu lưu vì ta chưa hiểu được cơ chế căn bản.

Ta thừa nhận các nối đôi $C=C$ của phân tử cao su là những điểm nhạy trong những sự tác kích gây ra bởi ozone hay ánh nắng. Theo danh từ tổng quát, các phản ứng này có thể xem như là sự oxy hóa. Ở trường hợp ánh nắng, ta có thể thừa nhận ánh nắng gia tốc đơn thuần tiến trình oxy hóa bình thường, là tiến triển tương đối biết rõ cho trường hợp của cao su sống chớ không phải cao su lưu hóa. Một vài người nghĩ rằng ozone có thể xem

như là oxygen hoạt động sinh ra bởi ánh nắng hay bởi hiệu ứng Corona. Cũng như mọi tia sáng, ozone hiển nhiên chỉ tác dụng vào bề mặt cao su và ở điều kiện này khó mà biết được những biến đổi hóa học xảy ra ở một số lượng chất liệu cực nhỏ. Ở sự hư hỏng bởi nhiệt, ta có thể nhận xét dễ dàng hơn, như có thể biết được lượng oxygen gắn vào cao su trong lúc oxy hóa, vì phản ứng xảy ra toàn khối và các tính chất cơ lý biến đổi một cách tương đối chậm và liên tục, điều này không có ở trường hợp ánh nắng hay ozone.

IV.1. Tác dụng của ánh nắng mặt trời:

Ánh nắng tác dụng tới độ nhớt các dung dịch cao su sống rất rõ, thiếu oxygen nó gây sự khử đa phân hóa đáng kể. Nếu cao su chưa lưu hóa có chứa lưu huỳnh, ánh nắng mặt trời sẽ gây ra một hiện tượng tương tự sự lưu hóa bước đầu. Cả đến các chất amine hay cetone dưới tác dụng của ánh nắng đều có thể có một hiệu ứng lưu hóa.

Cao su sống thể đặc phơi dưới ánh nắng, tránh oxygen, ta sẽ thấy tỉ lệ cao su “gel” của nó tăng lên mạnh, tương ứng với sự lưu hóa nào đó. Hiện tượng tương tự xảy ra với vài bức xạ nào đó (tia Cobalt 60) khi không có mọi chất lưu hóa phổ thông hiện diện. Có oxygen hiện diện, trước tiên ánh nắng tác dụng theo cách khác, gây ra chảy nhựa nhầy dính rất thường, do chuỗi phân tử bị phân cắt; sau đó ta thấy có sự thành lập một vầng mỏng cứng và giòn ở mặt ngoài, phần lớn tạo bởi những chất tan trong acetone.

Trong trường hợp này, những chất kháng oxygen (kháng lão) phổ thông lại tác động đến tiến trình hư hỏng; đặc biệt ta có thể kể tới phenyl- β -naphthylamine được xem như là chất có hại.

Ngược lại, lưu huỳnh, benzidine hay dinitrophenol làm chậm sự hư hỏng cao su sống phơi dưới ánh nắng, nó có xu hướng tự hóa cứng hơn.

Sự hiện diện của peroxide trong cao su đã phơi ra ánh nắng có

thể thấy rõ được bằng cách đẩy lên cao su này một miếng phim ảnh, sau khi mở ra, miếng phim này đục mờ là do tác dụng của peroxide này (hiệu ứng Russell). Benzidine hay dinitrophenol thực tế triệt tiêu hiệu ứng Russell. Hiệu ứng này cũng được thấy sau khi phơi cao su sống ra ozone. Cao su lưu hóa cho ít hoặc không cho hiệu ứng Russell.

Về cao su lưu hóa, sự hỏng tùy thuộc nhiều vào cách thức phơi nắng:

- Không bắt buộc thuộc về vật lý.
- Bắt buộc theo sự nở lỏng có tính cách tuần hoàn.
- Bắt buộc không đổi.

Ở trường hợp thứ nhất, bề mặt bị hóa cứng chậm trong suốt thời gian chiếu sáng lâu dài vì có sự thành lập một lớp oxide cao su ở ngoài, kể đó xuất hiện một mạng đường rạn nứt chằng chịt. Ta có thể nhận thấy có sự tăng khối lượng rất nhẹ do oxygen gắn vào. Người ta thừa nhận với một miếng phim cao su lưu hóa sẽ có vận tốc oxy hóa phơi ra ánh nắng gấp 20 lần vận tốc oxy hóa mà ta nhận thấy ở bóng tối. J. Blake nghĩ bản chất oxy hóa này giống với bản chất oxy hóa mà ta nhận thấy ở một trắc nghiệm về độ lão được gia tốc bởi nhiệt, nếu vài chất kháng oxygen nào đó có hiệu quả bảo vệ chống ánh sáng, hiệu quả này sẽ không liên quan gì tới sự bảo vệ ở bóng tối. Những thực nghiệm của các nhà khoa học vẫn chưa công bố giúp ta kiểm chứng mối nghi ngờ về công hiệu của nhiều chất kháng oxygen này, đặc biệt là các amine thơm như phenyl naphthylamine, trong nhiều trường hợp không những không bảo vệ chống được ánh nắng, mà còn gia tốc tiến trình hư hỏng. Bù lại có những cuộc thử nghiệm chứng minh vài chất kháng oxygen họ phenol như 2,6-ditertbutyl-4-methyl phenol; 2,2'-dimethylene-(4-methyl (hay ethyl)-6-tertbutyl) phenol, có hoạt tính trong nhiều trường hợp, nhưng không có hiệu quả gây hại (độc) như chính phenyl- β -naphthylamine. Kỳ lạ hơn nữa là độ bền của vài chất phức hợp nickel

(kên) như dibutyl dithiocarbamate kên, ở điều kiện nào đó có hoạt tính kháng ánh nắng khá mạnh mà ta vẫn chưa hiểu được. Có thể là do có một tác dụng ngăn trở chuyên biệt tới cơ chế hóa học đặc biệt về oxy hóa, hơn là tác dụng màn ảnh thực hiện ở mặt mẫu thử bị chiếu. Giả thuyết cuối này có vài tính vững chắc bởi vì những chất nickel phức hợp tích cực, hình như có độ hấp thu mạnh tia tử ngoại. Trong mọi tình huống, các dẫn xuất kên này gây rối loạn sự lão nhiệt của cao su một cách trầm trọng và cần phối hợp chúng với các kháng oxygen phức hợp như phenyl cyclohexyl-p-phenylene diamine (thích hợp).

Mercaptobenzimidazolate kêm góp phần bổ túc đáng kể vào quá trình bảo vệ phối hợp kể trên.

Theo nhiều hướng khác người ta lưu ý tới sự phơi nắng, kể cả phơi ngắn ngày, tốc độ hỏng của một mẫu cao su tăng mạnh hơn là đặt vào bơm oxygen. Theo J. Blake, những loại lưu hóa với tỉ lệ phần trăm lưu huỳnh thấp nhưng hàm lượng chất gia tốc lưu hóa lại cao bao giờ cũng có sức chịu oxy hóa bởi nhiệt rất tốt, chịu ánh nắng cũng khá. Điều này còn phải tránh sự suy rộng, vì những cuộc thực nghiệm của các nhà khoa học công bố về sau đã chứng minh cao su thiên nhiên lưu hóa có được bởi tác dụng của chất disulfur tetraalcol thiuram mà không phải lưu huỳnh bị hỏng dưới ánh nắng nhanh hơn cao su lưu hóa với lưu huỳnh thường. Trong lúc kết quả lại đảo ngược trong những thử nghiệm ở bơm oxygen, thì cao su lưu hóa với chất nhóm thiuram rất cao hơn cao su lưu hóa với chất khác một cách rất rõ ràng.

Khả năng xuyên thấu vào cao su của những tia (bức xạ) hoạt động cũng tham dự vào. Như vậy, cao su có chứa khói đen carbon (carbon black) sẽ bị tác kích chậm nhiều hơn cao su tương ứng nhưng không có chứa khói đen.

Ta có thể thấy khói đen carbon chủ yếu tham gia vào và làm mờ tia sáng của chúng. Ánh sáng trắng mặc dù có khả năng phản

chiếu cao, cũng không bảo vệ cao su chống lại ánh sáng được vì độ mờ đục (opacity) thấp.

Với cao su đã phơi nắng, luân phiên thực hiện kéo dài rồi thả ra, các đường rạn nứt sẽ xuất hiện thẳng góc với phương kéo. Ở phương diện nào đó khó mà nói hiện tượng này chịu ảnh hưởng trực tiếp của ánh sáng hay ozone và không có qui tắc chính xác về chất bảo vệ làm chậm sự xuất hiện những đường rạn nứt này, nếu không những chất thuộc paraffin hay sáp (thông thường có hiệu quả bảo vệ vào trường hợp phơi tĩnh) đều vô hiệu ngay từ lúc có những biến dạng liên tục.

IV.2. Tác dụng của ozone:

Khi cao su phơi dưới áp suất khí quyển, ta sẽ thấy nó phát triển những đường rạn nứt khác biệt với sự chiếu sáng. Van Rossem đã chứng minh phơi ban đêm rất thuận lợi cho sự phát triển những đường rạn nứt có phương song song với nhau và ta gọi là đường rạn nứt ozone. Hàm lượng ozone của không khí thay đổi từ 0,5 đến 6 phần triệu. Lượng ozone này tùy thuộc vào tầm quan trọng của sự chiếu tia U.V. (tử ngoại) từ thượng tầng khí quyển, nơi sinh ra ozone. Sự hiện diện của một số chất trong không khí (oxy, anhydride sulfurous, sulfuric...) và bụi do từ sự hoạt động của công nghiệp nặng hình như có ảnh hưởng lớn trong sự tác kích của khí quyển vào cao su.

Sự phát triển những đường rạn nứt này có thể giải thích qua sự thành lập ozonide ở mặt cao su, chúng làm mất tính đàn hồi của cao su và tạo thành một phim mỏng cứng và giòn.

– Crabtree và Kemp đưa ra một kỹ thuật thử nghiệm có gia tốc giúp tiên liệu hàm lượng ozone của một cao su.

Họ sử dụng nguyên tắc đậm đặc hóa 25 phần triệu ozone để tái sinh những quá trình thuộc về khí quyển, làm việc với lượng cao hơn gấp 10 lần chẳng hạn, họ gia tốc mạnh tiến trình hỏng nhưng không làm thay đổi bản chất hiện tượng. Các hiệu ứng về

nhệt độ chông lên hiệu ứng ozone trong việc đưa ra tác nhân thuộc không khí, nhưng không thể định được đúng ảnh hưởng của yếu tố này, nếu không thì nhìn nhận là nó có chức năng không phải là không đáng kể. Ta thừa nhận cường độ rạn nứt ước chừng hơn gấp 10 lần khi nhiệt độ trung bình tăng lên 10°C.

Sự tác kích bởi ozone có thể trì hoãn một cách triệt để bằng cách dùng một hỗn hợp gồm paraffin vô định hình và lượng nhỏ paraffin vi tinh thể, toàn bộ hỗn hợp này sẽ di chuyển ra mặt ngoài cao su thành một vầng ngăn cách. Phương cách này có kết quả khá tốt cho cao su không bị biến dạng. Ở trường hợp ngược lại, sự tác kích còn rõ hơn nữa nếu ta không sử dụng paraffin.

Tuy nhiên, chức năng của paraffin hay các chất sáp không phải chỉ có bấy nhiêu, vì chúng còn có chức năng quan trọng khác là hỗ trợ sự chuyển động ra mặt ngoài của vài chất bảo vệ có tên gọi là “kháng ozone”⁽¹⁾.

Một trong những chất bảo vệ kháng ozone đề nghị đầu tiên là 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone. Gần đây Shaw đã cho thấy rõ chức năng của p-phenylene diamine-N,N' hoán đổi ở vị trí thứ hai như N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylene diamine được biết là công hiệu. Nhà khoa học này đã chứng minh tầm quan trọng của những yếu tố hòa tan, bay hơi và khả năng chuyển động của chất bảo vệ và đi tới kết luận: những chất kháng ozone tốt nhất là N,N'-dihexyl, heptyl, octyl hay nonyl-p-phenylenediamine được ưa chuộng hơn dioctyl.

Tuy những chất trên là những chất có tính kháng ozone khá tốt, nhưng gần như lại không có tác dụng “kháng ánh nắng”. Mặt khác, những chất này lại bị chuyển đổi thành màu nâu hay đỏ và gây lem bẩn ngay từ những giờ đầu bị chiếu nắng.

Sự hiện diện của paraffin cần thiết để những chất này hoạt

1. Theo ngôn ngữ Anh, gọi là “antioxidant” (kháng oxygen hóa), kể đó gọi là “antiozonant” ta dịch là “kháng ozone”.

động hữu hiệu tối đa; lượng dùng thích hợp để đạt hiệu quả bảo vệ tốt nhất là từ 2% đến 5% đối với cao su, tính tương hợp với các chất kháng oxygen thông thường đều rất tốt về mọi phương diện. Phải lưu ý kỹ đa số chất p-phenylene diamine đều là chất độc và gây bệnh ngoài da.

Các chất phức hợp nickel (kền) đã kể có độ bền không cao so với độ bền ozone của cao su thiên nhiên. Ở vài điều kiện nào đó, chúng tỏ ra có hiệu quả kháng ozone rõ rệt, tăng độ bền rất cao khi có N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine và paraffin hiện diện. J. Verbanc lưu ý tới hiệu quả của các dẫn xuất nickel hoạt động trong trường hợp cao su thiên nhiên; như đã nói, dibutyl-dithiocarbamate kền dùng duy nhất hoặc sử dụng với phenyl-β-naphthylamine khi nó góp phần làm hỏng cao su thiên nhiên chịu tác dụng nhiệt trong môi trường oxygen, hiệu quả này dẫn đến có thể kiềm hãm hay triệt tiêu được bằng cách sử dụng phối hợp các chất bảo vệ thích hợp và chọn một hệ thống lưu hóa thích nghi.

Cần nói thêm với mục đích tăng kiến thức: các loại cao su tổng hợp (trừ cao su tổng hợp butadiene-styrene), toàn bộ ít nhạy với ozone nhiều hơn cao su thiên nhiên và cao su butadiene-styrolene. Cao su butyl và neoprene chịu ozone đáng lưu ý tới; thời gian để xuất hiện rạn nứt đầu tiên lâu gấp 10 đến 100 lần so với cao su thường. Hypalon cũng có sức chịu ozone rất tốt. Nhưng perbunan thì ở giữa độ bền của neoprene và copolymer butadiene-styrene.

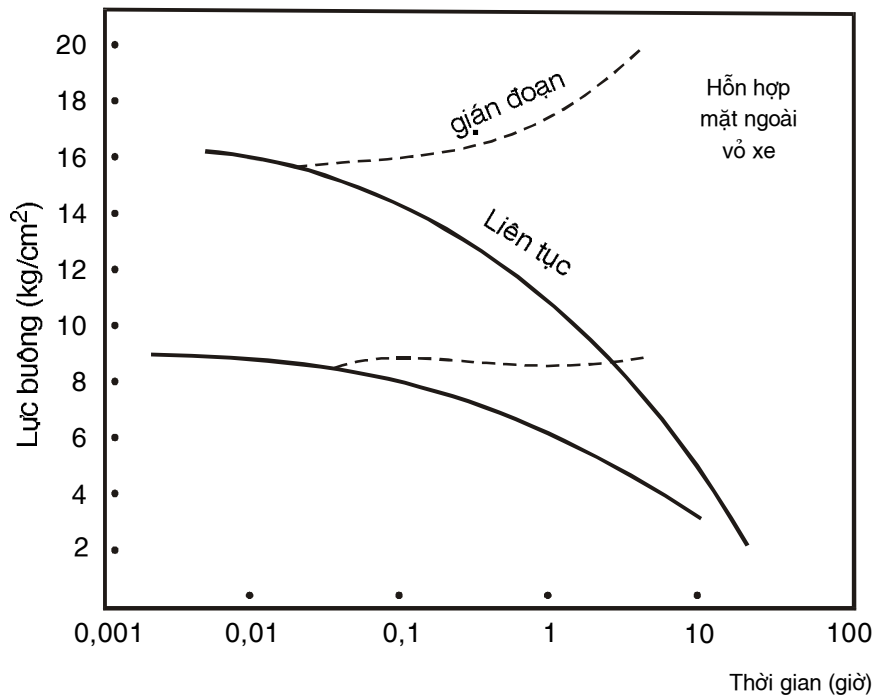
V. Cơ chế biến đổi lý tính của cao su lưu hóa (cao su thiên nhiên + cao su tổng hợp)

Sự biến đổi các lý tính của cao su lưu hóa (cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp) bởi sự oxy hóa có thể qui vào phản ứng phân cắt chuỗi hay cầu liên phân tử, nhưng các phản ứng phụ cũng có thể tham dự vào và gây ra lập cầu hay kết vòng.

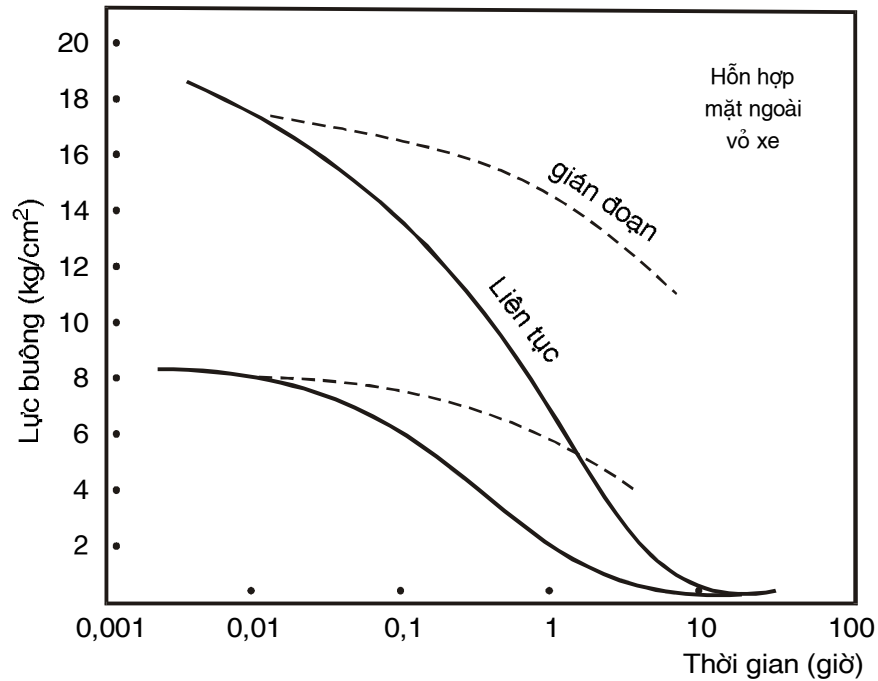
So sánh cao su thiên nhiên và cao su copolymer butadiene–styrolene có lợi ích đặc biệt, cả hai loại cao su này có độ bền thường là khác biệt nhau.

Trong trường hợp của cao su butadiene–styrolene (GRS hay SBR), người ta thấy có sự tăng “module” lên trong quá trình nhiệt lão, đưa tới khái niệm có phản ứng phụ lập cầu nối trong đó, trong lúc cao su thiên nhiên ngược lại thấy bị giảm “module” khi hậu lưu hóa đã ngưng lại.

Các nghiên cứu buông liên tục và gián đoạn các hỗn hợp cao su bị kéo dãn, được Tobolsky thực hiện, cho thấy những sự khác biệt giữa hai loại cao su này như hình VII.3 và VII.4 sau đây:



Hình VII. 3: Sự buông ra liên tục và gián đoạn các hỗn hợp cao su SBR bị dãn ở độ dãn dài 50%, 130°C



Hình VII. 4: Sự buông ra liên tục và gián đoạn các hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên bị dãn ở độ dãn dài 50%, 130°C.

Khi một mẫu cao su đặt ở một nhiệt độ vào khoảng 100°C được kéo dài rồi giữ không đổi, ta sẽ cảm thấy có sự giảm bớt sức căng dần dần. Hiện tượng này cho thấy rõ có sự phân cắt xuất hiện ở mạng phân tử do sự oxy hóa. Trong khi đó, sự lập cầu có thể là kết quả của những phản ứng phụ xảy ra ở những phần mạng lưới đã bị nới lỏng và chúng không thể qui vào sự tăng sức căng nữa ở thí nghiệm do ta thực hiện buông ra liên tục. Trái lại, nếu ta thực hiện buông ra gián đoạn, các phản ứng phụ lập cầu này sẽ tham dự vào sức căng và kết quả xét thấy là tổng số hiệu quả phân cắt và lập cầu.

Trong trường hợp cao su thiên nhiên, sự hạ thấp sức căng đều xảy ra cho cả hai loại buông ra, nhưng thí nghiệm đo liên tục cho thấy sự giảm sức căng xảy ra nhanh hơn thí nghiệm đo buông ra gián đoạn. Hiện tượng chứng tỏ: dù phản ứng phân cắt chuỗi

chiếm ưu thế, thì cũng có các phản ứng lập cầu xảy ra trong sự oxy hóa cao su.

Trường hợp của SBR, hiện tượng lại khác và tầm quan trọng của phản ứng lập cầu rõ rệt hơn; việc này hiển nhiên rất phù hợp với việc biết rõ là cao su SBR lưu hóa bị hóa cứng bởi sự hồng nhiệt có oxygen hiện diện. Shelton và Winn kết luận những sự khác biệt về sự lão hóa giữa cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp butadiene–styrolene phản ánh sự tương hợp tốc độ cho cả hai phản ứng cạnh tranh hơn là những sự khác biệt về cơ chế hồng.

Copolymer butadiene–styrolene (GRS) được ổn định là nhờ 1,25% đến 1,50% chất bảo vệ cho vào trong quá trình chế biến. Những chất thường dùng nhất là phenyl– β –naphthylamine, chất phản ứng diphenylaminecetone, heptyl diphenylamine, nhưng hiện nay ta cũng thấy các chất bảo vệ không gây lem bẩn như triphenylphosphite, ditertbutyl hydroquinone, các alkyl phenol và dẫn xuất sulfur của chúng và chất phản ứng cresol–styrolene. Chất độn căn bản là lignine (mộc tổ) chưa bị oxy hóa cũng đã được đề nghị và hình như ảnh hưởng lên GRS (SBR) độ chịu lão tốt.

Những chất này có tác dụng trong lúc chế tạo GRS (hay SBR) thô, bảo vệ trong khi sấy khô, đảm bảo cho sự bảo quản trạng thái sống của nó, chúng còn tham dự rất hữu hiệu sau khi lưu hóa. Tuy nhiên, Winn và Shelton chứng minh chất bảo vệ cho cao su sống tốt nhất không phải là chất bảo vệ tốt nhất cho cao su lưu hóa, tương tự như trường hợp của cao su thiên nhiên. Cùng một lượng dùng 2% phenyl– β –naphthylamine bảo vệ GRS tốt hơn 2,2,4–trimethyl–6–phenyl–1,2–dihydroquinone, nhưng để bảo vệ kháng lão cho GRS lưu hóa, sự nghịch đảo lại xảy ra.

Các polychloroprene (neoprene) trái ngược với cao su thiên nhiên, bền khi nhiệt và oxy hóa tác kích; có xu hướng tăng “module” lên và mất tính quan hệ hỗ tương về sự dẫn dài ban đầu; trong lúc cao su thiên nhiên bị mất module và trở nên nhầy dính bởi nhiệt oxy hóa.

Neoprene hóa cứng còn hơn cả GRS, nhưng nhiệt tác dụng tới neoprene lại kém nhiều hơn nhiệt tác dụng tới GRS.

Neal, Bimmerman và Vincent cho biết phải đợi tới một thời gian là 40 ngày ở bơm oxygen 70°C có áp lực vào khoảng 20kg/cm² mới giảm được 50% trị số sức chịu kéo đứt ban đầu của neoprene đã lưu hóa. Kowalski thấy phải lưu giữ ở bơm oxygen 70°C dưới áp lực 20kg/cm² là một năm mới phá hủy được hoàn toàn tính chất cơ lý của một neoprene có chứa 1% phenyl-β-naphthylamine (PBNA). Chắc chắn để có kết quả cải thiện kháng oxygen cho neoprene, ta nên sử dụng 2% PBNA hay tốt hơn là 2% p-(p-tolylsulfonamido) diphenylamine là chất được biết kháng oxygen cho neoprene tốt nhất.

Dibutyl dithiocardamate kền (Ni) cũng được đề nghị sử dụng để tăng sức chịu nhiệt cho neoprene. Tuy nhiên ở khoảng từ 100°C đến 104°C, chất này không có hy vọng có hiệu quả kháng oxygen.

Giống như cao su thiên nhiên, Neoprene khi lưu hóa với disulfur tétraalcoyl thiuram (không có lưu huỳnh) cho tính chịu nhiệt cao hơn khi lưu hóa với lưu huỳnh có sử dụng chất gia tốc lưu hóa diphenylguanidine (DPG).

Cao su tổng hợp butadiene-acrylonitrile (perbunans ta thường gọi là cao su tổng hợp Nitrile) có sức chịu nhiệt tốt hơn cao su butadiene-styrene. Như cao su thiên nhiên, cao su Nitrile nên lưu hóa với một ít lưu huỳnh hay không có lưu huỳnh để cho kết quả tốt hơn. Thực ra, cao su Nitrile rất nhạy với oxygen, nhưng chúng lại dễ được bảo vệ hơn cao su thiên nhiên hay GRS (SBR) là lượng dùng 1% đến 3% PBNA sinh ra những hiệu quả bảo vệ kháng oxygen rất mạnh.

Cao su tổng hợp isobutylene-isoprene (hay cao su butyl) là cao su có độ chưa bão hòa thấp, cho sản phẩm lưu hóa chịu những hiệu quả về oxy hóa nóng một cách nổi bật. So sánh tốc độ hấp thụ oxygen ở 130°C của các loại cao su khác nhau dưới dạng sản

phẩm lưu hóa “thuần túy cao su”, người ta đưa ra bảng phân hạng sau đây theo độ oxy hóa tăng dần: cao su polysilicon, poly ester, cao su butyl, thiokol, GRS, neoprene và cao su thiên nhiên; sự so sánh suy từ thực nghiệm của Mesrobian và Tobolsky có thể không vững. Cao su tổng hợp và đặc biệt là GRS (SBR) theo sự chế biến của chúng, đều được kháng mạnh mẽ bởi chất “kháng oxygen” thích hợp và rất hiệu nghiệm, mà tác dụng biểu hiện rõ rệt ở sản phẩm lưu hóa; trong lúc cao su thiên nhiên trước khi biến đổi thành tờ xông khói có thể tiếp nhận chất kháng tổng hợp, đối kháng lại chất kháng oxygen thiên nhiên mà hiệu quả sau khi lưu hóa là rất kém.

Cao su butyl (hay butyl cao su) chịu sự oxy hóa mạnh ở nhiệt độ tương đối cao, thường thường bị mềm ra. Ngược lại, với GRS, perbunans và neoprene thì hóa cứng còn cao su thiên nhiên trước tiên bị mềm ra và tiếp đó thì hóa cứng. Mesrobian và Tobolsky qui những hiện tượng này vào sự cạnh tranh giữa phản ứng phân cắt chuỗi và phản ứng lập cầu. Phản ứng lập cầu liên phân tử đi tới hóa cứng cao su, ngược lại phản ứng phân cắt đi tới làm mềm. Giải thích hiện tượng của cao su butyl là cao su tổng hợp có một số rất nhỏ nối đôi sẵn có, kém khả năng trong việc lập cầu bổ sung trong quá trình oxy hóa, mà do nhiều methyl gần bên tán trợ sự phân cắt chuỗi, nhưng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao. Còn nhiều cơ chế đã được các nhà khoa học khác đưa ra nhưng ta không thể kể hết được.