

CHƯƠNG III

THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ CẤU TRÚC CAO SU

A. THÀNH PHẦN CAO SU SỐNG - CHẤT CẤU TẠO PHI CAO SU

Latex thường hoặc latex đậm đặc được làm đông đặc và sấy khô, chất có được gọi là cao su sống.

Thành phần cao su sống có một vài tính thay đổi nào đó tùy thuộc vào:

– Các yếu tố sinh vật và khí hậu là những yếu tố ảnh hưởng tới thành phần latex.

– Các tiến trình xử lý latex để biến đổi nó thành cao su sống đã để lại một phần hoặc toàn bộ các chất có ở serum latex. (Tùy theo phương pháp xử lý mà ta sẽ có nhiều dạng cao su thương mại: tờ xông khói, crêpe, v.v...)

I. Phân tích cao su sống:

Chưa có phương pháp đơn giản nào giúp xác định trực tiếp rõ ràng về hydrocarbon cao su. Khi phân tích một mẫu cao su sống, ta định giới hạn về hàm lượng ẩm độ, hàm lượng chiết rút acetone, hàm lượng tro và hàm lượng protein. Tỷ lệ hydrocarbon cao su có được qua sự khác biệt này.

Để có khái niệm về thành phần cao su sống người ta cho bảng phân tích cao su (mủ) tờ xông khói và crêpe có phẩm chất thượng hạng, chế tạo từ latex hạng nhất:

Bảng III.1: Thành phần cao su sống

	Tờ xông khói từ latex hạng nhất		Crêpe từ latex hạng nhất	
	Trung bình	Trị số giới hạn	Trung bình	Trị số giới hạn
- Ẩm độ ...	0,61	0,3 - 1,08	0,42	0,18 - 0,90
- Chiết rút acetone...	2,89	1,52 - 3,50	2,88	2,26 - 3,45
- Protein...	2,82	2,18 - 3,50	2,82	2,37 - 3,76
- Tro...	0,38	0,20 - 0,85	0,30	0,87 - 1,15
- Cao su...	93,30	-	93,58	-

Như vậy hàm lượng hydrocarbon cao su trung bình là từ 92% đến 95%.

Với những mẫu xấu có chứa cát hay đất, hàm lượng tro có thể vượt tới 1%. Cao su theo phương pháp bay hơi latex vẫn giữ mọi chất của serum, hàm lượng chất cấu tạo phi cao su tổng số có thể đạt tới 12% đến 15%; đồng thời hàm lượng ẩm độ cũng tăng lên theo tỉ lệ chất hút ẩm có trong cao su này.

II. Cấu tạo của phi cao su:

Trước khi khảo sát tương tặn hydrocarbon cao su, ta nói qua về bản chất hóa học của những chất cấu tạo chính không phải là cao su và cho biết ảnh hưởng của chúng tới tính chất của hydrocarbon cao su.

II.1. Ẩm độ:

Hàm lượng nước ở cao su rất biến thiên. Nó tùy thuộc vào nhiệt độ, ẩm độ của khí trời và thành phần hóa học cao su.

Ẩm độ quan hệ mật thiết với hàm lượng protein mà hàm lượng protein thì tùy thuộc vào cách chế tạo cao su. Những xử lý như là xông khói còn làm tăng hàm lượng này lên hơn nữa, vì khói có chứa những chất hút ẩm.

Nếu ẩm độ quá cao (sấy khô không đầy đủ, tích trữ nơi môi

trường ẩm ướt,...) nó có thể làm tăng sự phát triển của vi khuẩn.

Mặt khác, hàm lượng nước có thể có một ảnh hưởng nào đó tới tính chất cơ lý của cao su; bởi thế ta phải quan tâm tới việc tồn trữ các hỗn hợp cao su⁽¹⁾ chưa lưu hóa.

II.2. Chất chiết rút acetone:

Những chất có trong dung dịch trích ly acetone từ lâu được gọi dưới danh từ không đúng là “chất nhựa”. Ngày nay ta biết những chất này không phải là chất nhựa (résines).

Chính vào năm 1920, Whitby là người đã định được thành phần hóa học chất chiết rút được bằng acetone, như sau:

Chất chiết rút acetone ----- 2,71

v Phần đồng nhất gồm:

Sterol ----- 0,225

Ester của sterol ----- 0,075

Glucoside của sterol ----- 0,175

D-valin ----- 0,015

Quebrachitol (1-methyl inositol): có vết

Acid oleic và acid linoleic ----- 1,25

Acid stearic ----- 0,15

Tổng cộng 1,89

v Phần không đồng nhất và mất ----- 0,82

Phần quan trọng nhất là phần có nguồn gốc lipid, chủ yếu được tạo bởi các acid béo; Dekker đã chứng minh cũng có các ester của acid béo.

Phần thuộc glucid chủ yếu gồm có các glucoside của sterol.

Chất chiết rút cũng có chứa các chất có đặc tính kháng oxygen

1. Hỗn hợp cao su: cao su + hóa chất như chất lưu hóa, chất gia tốc lưu hóa, chất chống lão, chất độn, chất hóa dẻo cao su, v.v...

(chống lão). Người ta đã cô lập được hai sterol có thành phần là $C_{27}H_{42}O_3$ và $C_{20}H_{30}O$ là những chất ngăn trở sự oxide hóa tự nhiên và chúng có trong mủ crêpe với tỉ lệ khoảng 0,1%. Mặt khác, crêpe luôn luôn có thể nhuộm màu vàng ít hoặc nhiều; sự hiểu biết của chúng ta về chủ đề này chưa đầy đủ lắm.

Trong mọi trường hợp, ảnh hưởng của chất chiết rút này đều quan trọng, đặc biệt do các acid béo và các chất kháng oxygen (chống oxide hóa hay chống lão hóa).

Cao su chiết rút với acetone sẽ mất đi chất kháng oxygen thiên nhiên của nó; do đó nó sẽ tự hư hỏng nhanh chóng, kể cả sau khi lưu hóa.

Đối với acid béo, cao su chiết rút với acetone có ảnh hưởng rất rõ ràng tới sự lưu hóa các hỗn hợp cao su có chứa chất gia tốc lưu hóa⁽¹⁾. Các acid này được xem như là chất hoạt hóa” (activateur) nhưng tác dụng của chúng kém đi rõ ràng khi dùng để lưu hóa các hỗn hợp cao su lưu huỳnh không có chứa chất gia tốc lưu hóa.

Sau cùng, chất chiết rút acetone có thể hàm chứa cả các amine mang tính độc tố (putrescin, cadaverin...) do quá trình ủ latex với vi khuẩn. Việc ủ này được xem như là một tiến trình dehydrate hóa sinh hóa protein của latex. Dehydrate hóa sẽ cho ra các polypeptid, kể đó là các amino acid, các amino acid này khử nhóm carboxy cho ra các amine có chức năng quan trọng trong quá trình lưu hóa cao su.

II.3. Protein:

Những chất thuộc protein của latex hãy còn chưa biết rõ. Tỉ lệ và bản chất của chúng thay đổi theo yếu tố sinh học cũng như các phương pháp chế tạo. Ta có thể nhận thấy hàm lượng protein biến thiên từ 1,6% đến 3,4% giữa những cuộc cạo mủ liên tục cùng một cây.

1. Accélérateur: chất gia tốc phản ứng, chất xúc tiến phản ứng.

Về ảnh hưởng của protein tới tính chất cao su cho đến nay người ta thấy tác dụng trực tiếp của protein là sự hấp thụ nước. Nhưng như ta đã biết, các chất amine phát sinh từ sự phân hủy protein lại có chức năng gia tốc lưu hóa.

II.4. Tro:

Hàm lượng tro cũng bị ảnh hưởng bởi các yếu tố sinh học và bởi phương pháp chế tạo.

Sự pha loãng latex sẽ làm hạ thấp tỉ lệ tro, từ 0,30% tro ở latex 35% cao su khô hạ xuống còn 0,15% tro ở latex 10% cao su khô.

Một phần lớn các khoáng chất cấu tạo latex bị thải trừ trong tiến trình chế tạo cao su thông thường. Trong khi đó, các khoáng tố tồn tại sẽ có ảnh hưởng tới khả năng hút nước của cao su đã lưu hóa và tới tính cách điện của nó.

Sau khi đậm đặc hóa và rửa nước, các khoáng chất ở latex chỉ còn lại vào khoảng 0,16%. Sau đây là bảng so sánh các khoáng chất ở crêpe chế tạo từ latex hạng nhất và ở latex bốc hơi nước:

Bảng III.2: So sánh khoáng chất của crêpe chế tạo từ các loại latex

Khoáng chất (tính trên tổng lượng tro)	CRÊPE từ latex hạng nhất (%)	CRÊPE từ latex bốc hơi nước (%)
- CaO	16,4	8,7
- MgO	6,2	5,8
- K ₂ O	23,4	43
- Na ₂ O	8,9	12,4
- P ₂ O ₅	43	24
- SO ₃	1,4	2,8
- Cl, CO ₂ , Fe	0,7	0,7

Người ta còn chứng minh được các vết đồng và mangan ở trong cao su với tỉ lệ cực thấp, đó là kim loại mà hợp chất của chúng tan được trong cao su gây độc hại cho cao su do tác dụng hảo oxygen mạnh và còn đáng sợ hơn nữa khi hàm lượng của chúng vượt quá 10⁻³% (0,001%).

B. TINH KHIẾT HÓA HYDROCARBON CAO SU

Cao su sống có chứa 92% đến 95% hydrocarbon cao su.

Theo nguyên tắc, mọi nghiên cứu hóa học, muốn chính xác, công việc cần thiết đầu tiên là cô lập hydrocarbon nguyên chất. Trên thực tế, đây là công việc rất khó.

Cao su thường hấp thu các chất bẩn và hơn nữa nếu quá trình làm tinh khiết hữu hiệu sẽ loại trừ các chất kháng oxygen tự nhiên thì hydrocarbon cao su sẽ cực nhạy với các chất oxide mà chủ yếu là oxygen trong không khí.

Hiện có nhiều phương pháp tinh khiết hóa hay nguyên chất hóa hydrocarbon cao su khác nhau mà người ta áp dụng vào cao su khô hay vào latex.

I. Trường hợp cao su khô:

Trong trường hợp cao su khô đặc, để tinh khiết hóa, người ta nhờ vào những chất hữu cơ mà đó là các dung môi của cao su hay của chất cấu tạo phi cao su. Ta phân biệt:

- Chất hòa tan tốt hydrocarbon: benzene, tetrachloro carbon, các loại xăng (dầu hỏa), chloroform;

- Chất làm trương nở hydrocarbon và chỉ hòa tan được một phần: ether ethylic và ether dầu hỏa.

- Chất không phải là dung môi của hydrocarbon, chúng chỉ làm trương nở vừa phải mà không hòa tan được hydrocarbon cao su, nhưng chúng hòa tan được các chất nhựa và một phần nhỏ chất đạm và chất đường, đó là rượu (cồn) và acetone.

I.1. Chiết rút bằng chất phi dung môi - Phương pháp Harries:

Theo phương pháp Harries, tinh khiết hóa cao su người ta thường dùng nhất là acetone, theo đó người ta xử lý cao su đã được cắt thành những mảnh nhỏ hoặc ở dạng lá cực mỏng. Việc chiết rút này đòi hỏi thời gian và có lợi nếu thực hiện trong môi trường khí nitrogen (N_2), tránh ánh sáng để cho hydrocarbon không bị phân hủy bởi sự oxide hóa.

Phương pháp này có thể tóm tắt như sau: cao su khô (đã cắt thành mảnh nhỏ) ngâm vào benzene trong một thời gian để tan thành dung dịch, kế đó rót từng giọt dung dịch vào cồn (rượu), cao su sẽ bị kết tủa, ta lại tiếp tục chiết rút với acetone.

Cao su cô lập theo phương pháp này luôn luôn còn chứa protein (vào khoảng 0,1%) kể cả nếu ta làm đi làm lại nhiều lần công việc tinh khiết hóa này. Trong tro cũng còn vào khoảng chừng ấy protein.

1.2. Kết tủa phân đoạn cao su:

Nguyên tắc kết tủa phân đoạn là hòa tan hoàn toàn cao su trong một dung môi tốt như benzene hay chloroform. Ta tách lấy phần không tan và cho dung dịch kết tủa phân đoạn bằng cách cho thêm vào từng giọt rượu (cồn) hoặc acetone. Những chất oxide hóa, khoáng chất và hầu hết protein được thải trừ theo đoạn thứ nhất, nhưng sản phẩm cuối cùng bao giờ cũng còn chứa một chất protein mà việc phân tích cho kết quả rõ ràng (nó có màu trắng).

Người ta đã đề nghị cải thiện phương pháp bằng cách cho phần cao su đã tinh khiết hóa chịu tác dụng của potasse có rượu. Toàn bộ được đun nóng trong nhiều ngày. Nếu việc xử lý này thải trừ được vết đậm cuối cùng, thì rất khó mà loại được hết potasse ở sản phẩm hoàn tất.

Ta cũng có thể kết tủa phân đoạn cao su bằng cách làm nguội dung dịch của nó, đây là phương pháp cho kết quả khá tốt và được thực hiện như sau: Một hỗn hợp mà tỉ lệ đã định rõ (chẳng hạn cao su 2%, rượu 23,1%, benzene 74,9%) cung cấp một dung dịch đồng nhất ở trên một nhiệt độ nào đó gọi là “nhiệt tới hạn” của dung dịch (thí dụ cho là 43°C). Hạ thấp nhiệt độ xuống 1°C dưới “nhiệt độ tới hạn” này, một thể gel tạo thành có chứa cao su và hầu hết tất cả protein. Chất lỏng nổi lên được gạn lấy, kế đó ta kết tủa qua sự làm nguội hoặc tác dụng với cồn một cao su có chứa rất ít chất đậm. Công việc kết tủa phân đoạn phải làm đi làm lại nhiều lần. Sau lần thứ 3, hàm lượng đậm ở cao su là vào khoảng 0,02%.

I.3. Hòa tan phân đoạn:

Ngâm cao su sống vào dung môi, nó sẽ nở lớn. Sau một thời gian nào đó, một phần cao su sẽ tan, trong lúc phần khác ở dưới dạng “gel” đặc ít hoặc nhiều; phần hòa tan gồm hydrocarbon cao su không có chất đạm và phần “gel” thì chứa đa số chất cấu tạo không phải là cao su. Trong phương pháp này người ta sử dụng dung môi là ether hay ether dầu hỏa và khởi dùng cách này từ cao su đã tinh khiết hóa với acetone đã nói trên. Cuộc tinh khiết hóa này thì lâu, kỹ thuật khó và năng suất thấp.

Theo cùng nguyên tắc, ta có thể thực hiện việc chiết rút cao su liên tục nhờ vào một khối lượng dung môi thích hợp khá lớn, ở một thiết bị chiết rút xi-phông. Cao su chiết rút được lúc đầu thì tương đối nguyên chất, chỉ chứa vào khoảng 0,05% đến 0,06% đạm, nhưng tỉ lệ bách phân này tiếp tục tăng dần trong việc chiết rút. Có lẽ các chất bẩn bị lôi kéo theo trong dung dịch bởi sự chuyển động của khối nở lớn, sự kiện này không xảy ra ở phương pháp hòa tan tĩnh.

II. Trường hợp Latex

Một latex tinh khiết sẽ cho được cao su nguyên chất. Latex có lợi là chứa cao su dưới dạng phân tán, ở trạng thái nhũ tương, tức là cao su ở dạng hạt nhỏ hay tiểu cầu nằm lửng lơ trong một dung dịch. Đa số chất bẩn bám vào cao su được tìm thấy là ở bề mặt các tiểu cầu.

Chất bẩn bám vào bề mặt tiểu cầu cao su chủ yếu là protein, chất cấu tạo latex đặc biệt khó thải trừ trong trường hợp của cao su khô.

Ta có thể tinh khiết hóa latex như sau:

II.1. Đạm đặc hóa và pha loãng liên tiếp:

Phương pháp tinh khiết hóa latex đơn giản nhất là đậm đặc hóa latex đã được bảo quản với ammoniac, lấy mũ kem có được

pha loãng với nước sạch trở lại; công việc đậm đặc hóa và pha loãng trở lại được thực hiện nhiều lần; sau đó ta đông đặc hóa bằng acetone hay acid acetic và rửa nước thật kỹ khối đông trước khi đem sấy khô. Phương pháp đậm đặc hóa được áp dụng là phương pháp ly tâm hay kem hóa (crémage). Nếu dùng phương pháp kem hóa, các chất kem hóa dùng thích hợp là alginate hay dẫn xuất của cellulose. Trong hai phương pháp đậm đặc hóa, phương pháp mà đòi hỏi ta phải cho hóa chất vào latex là một yếu tố cần phải thải trừ bổ túc về sau.

Phương pháp tinh khiết hóa này giúp loại bỏ được các chất tan trong nước và một phần chất không tan; nhưng sau lần đậm đặc hóa thứ ba, không còn lợi nữa.

II.2. Di chuyển protein:

Để thải protein được đầy đủ hơn, ta tạo ra sự di chuyển của protein rời khỏi bề mặt các tiểu cầu cao su bằng cách cho vào latex một chất hoạt động bề mặt như muối kiềm của acid béo dưới dạng dung dịch nước; như vậy trước mỗi quá trình đậm đặc hóa, ta để yên latex 24 giờ có sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt. Quá trình xử lý latex này thực hiện dễ dàng ở nhiệt độ bình thường và cho được một cao su chứa vào khoảng 0,1% đạm chất.

II.3. Phân hủy protein:

Hàm lượng đạm có thể khử được nếu ta thực hiện quá trình kích hoạt protein, đặc biệt bằng chất kiềm hay enzyme, việc xử lý này giúp biến đổi protein từ từ thành chất tan được trong nước.

Trường hợp phân hủy protein bởi chất kiềm xảy ra chẳng hạn vào lúc latex kem hóa được nung nóng thích hợp có sự hiện diện của xút. Khó khăn ở xử lý này là latex có xu hướng đông đặc trước khi thực hiện kem hóa kế tiếp, chất kiềm không thể nào loại hết được 0,02% chất đạm cuối cùng, ta còn phải lo ngại tác dụng của xút tới hydrocarbon cao su có thể có xảy ra; và việc loại bỏ hoàn toàn chất kiềm khó mà thực hiện được, kể cả ta thực hiện thẩm tích latex, đông đặc và rửa thật kỹ.

Ta cũng có thể phân hủy protein bằng tác dụng của enzyme như trypsin, papain hay pepsin, sau khi đã ổn định, latex chống lại sự đông đặc do vi khuẩn. Khi tiến trình phân hủy này hoàn tất được, ta xử lý latex qua phương pháp kem hóa hay ly tâm liên tục, để loại bỏ các chất sinh ra từ phân hủy.

Dehydracid hóa protein ở latex còn được thực hiện qua tác dụng của nhiệt cao. Chẳng hạn, nung nóng ở 150°C trong suốt nhiều giờ giúp ta có được một cao su chứa ít hơn 0,1% chất đạm, sau khi đông đặc, rửa sạch và hong khô.

Tác dụng của chất kiềm, enzyme hay nhiệt, dù rằng khá hữu hiệu cho việc phá hủy các chất protein, nhưng vẫn còn để lại cặn bã của chất đạm khá lớn; hơn nữa, cấu trúc của hydrocarbon được thấy là bị biến đổi nhiều hoặc ít.

II.4. Phương pháp khác:

Có phương pháp giúp đạt được độ tinh khiết cao vừa giảm được nhiều những nguy hiểm biến đổi hydrocarbon cao su. Phương pháp đó là ly tâm nhiều lần latex có hiện diện chất savon, kế đó hòa tan nó vào hexan có chứa oleate ammonium. Qua quá trình ly tâm dung dịch này, có một lớp cặn màu nâu nhạt tạo bởi đa số chất đạm và chất khoáng. Sau khi kết tủa bằng acetone, cao su đạt được chứa ít hơn 0,01% đạm và chừng ấy tro; như vậy áp dụng phương pháp này ta có thể sẽ có một cao su mà tỉ lệ hydrocarbon cao su nguyên chất chiếm hơn 99,9%.

Sau cùng, người ta còn đề nghị dùng phương pháp thẩm tích hay điện giải latex; nhưng dù cho ta thực hiện nhiều lần làm đi làm lại đi nữa, những phương pháp này không giúp đạt được một cao su cực tinh khiết được.

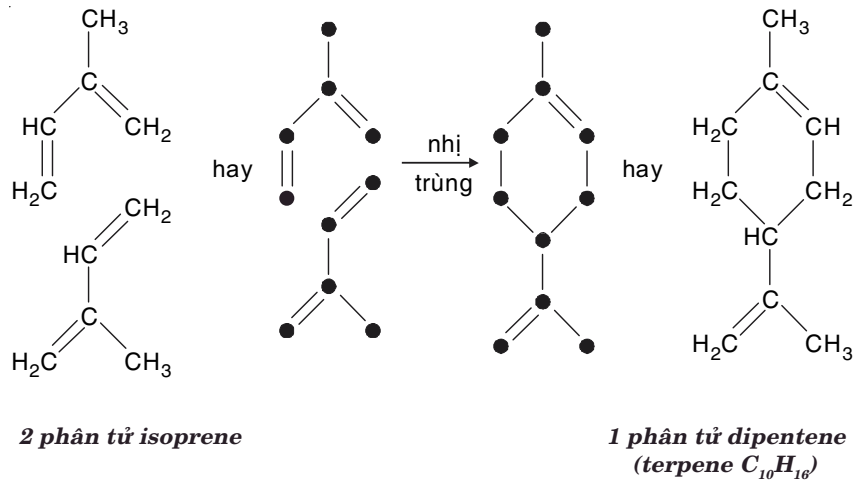
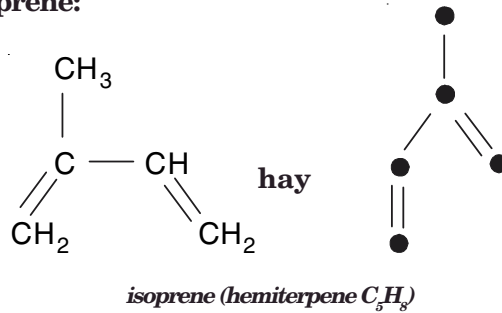
C. CẤU TẠO HÓA HỌC CAO SU

Ta biết rằng công thức nguyên của hydrocarbon cao su là $(C_5H_8)_n$. Tỉ số giữa carbon và hydrogen đã được Faraday xác định

vào năm 1826; và những việc phân tích càng ngày càng chính xác hơn đã được thực hiện để rồi cũng xác nhận công thức này.

Công thức nguyên của cao su thiên nhiên $(C_5H_8)_n$ trình bày một hydrocarbon polyene, tức là một hydrocarbon chưa no.

Bouchardat (Williams, Tilden) quan sát cao su nung nóng nhanh $300^{\circ}C$ đến $350^{\circ}C$ ở chân không, gây ra đứt đoạn phân tử; trong những chất sinh ra từ chung cất này, ông đã cô lập được chủ yếu là chất isoprene C_5H_8 và dipentene là kết quả của hai phân tử isoprene:

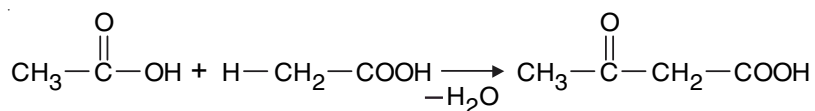


Isoprene là chất đơn giản nhất sinh ra từ quá trình nhiệt phân cao su; hơn nữa công thức C_5H_8 của nó ứng với một yếu tố $n^{(1)}$ của công thức hydrocarbon cao su và sự polymer hóa (trùng phân) C_5H_8 đưa tới có được một đại phân tử có tính chất đàn hồi.

Khi viết công thức cao su là $(C_5H_8)_n$, ta cho ảnh hưởng của các nhóm tận cùng là không đáng kể và viết $(C_5H_8)_n H_2$ là ta đã kể tới ảnh hưởng của nhóm tận cùng. Như vậy đương nhiên thừa nhận phân tử cao su là kết quả từ sự polymer hóa isoprene. Tuy nhiên, phải nhìn nhận rằng trong suốt thời gian trước đây, những kế hoạch polymer hóa isoprene chỉ cho được một chất có tính đàn hồi mà cấu trúc kém đều nhiều hơn cấu trúc của hydrocarbon cao su và tính chất cơ lý rõ ràng là xấu hơn. Mãi đến năm 1955 con người mới tổng hợp được một polyisoprene có cấu trúc giống thực sự với cấu trúc của cao su thiên nhiên.

Mặt khác, nếu xét tới sinh tổng hợp cao su, ta phải chú ý là không bao giờ có thể thấy rõ sự hiện hữu của isoprene ở trong các nhu mô cây cao su.

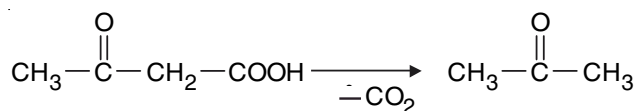
Một trong các giả thuyết mới nhất (giả thuyết của Bonner) diễn tiến sinh tổng hợp cao su phát khởi từ acid acetic (giả thuyết này được chú ý ở sự kiện là nếu đưa vào nhu mô cây cao su một nồng độ $10^{-4}\%$ acid acetic, sẽ có sự gia tăng lớn hàm lượng cao su). Trong giai đoạn đầu, hai phân tử acid acetic phản ứng tạo ra acid acetylacetic, acid này khử CO_2 cho ra acetone; giai đoạn đầu này được gọi là giai đoạn sinh tổng hợp acetone:



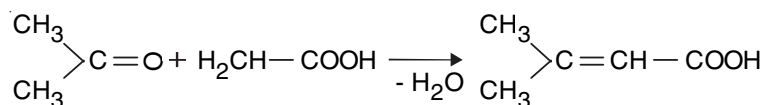
(2 phân tử acid acetic)

(acid acetylacetic)

1. Chỉ số n biểu thị độ polymer hóa của cao su, tức là số isoprene ở trong cấu trúc đại phân tử. Chỉ số này rất lớn cho trường hợp cao su thiên nhiên.



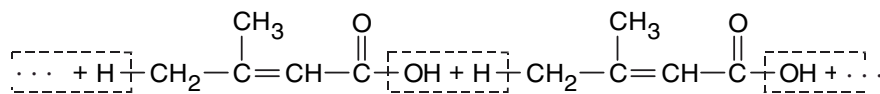
Sinh tổng hợp tự xảy ra tiếp tục từ acetone và acid acetic, với sự có được acid β -methylcrotonic, kế đó dehydrate hóa liên phân tử acid này; sau cùng khử nhóm carbonyl cho được polyisoprene thiên nhiên:



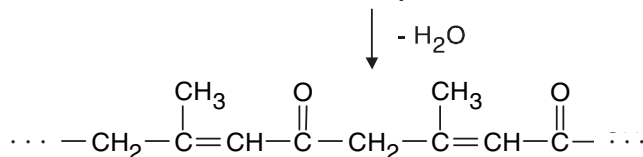
(acetone)

(acid acetic)

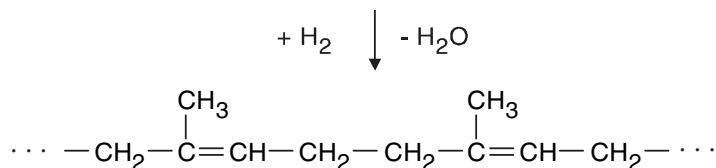
(acid β -methylcrotonic)



Sự dehydrate hóa của acid β -methylcrotonic



Khử nhóm carbonyl



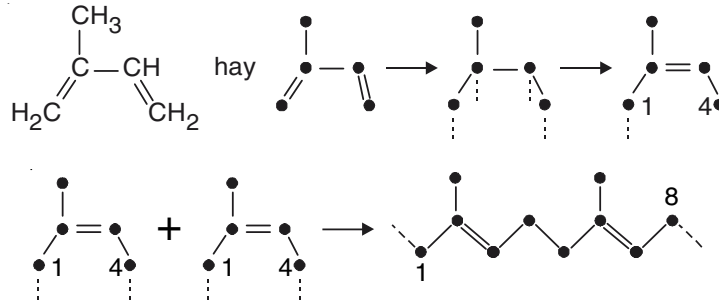
Hydrocarbon cao su

Chuỗi polyisoprene không phải chỉ biểu hiện đặc tính duy nhất phân tử cao su; người ta cũng thấy chuỗi polyisoprene ở nhiều thể thuộc họ terpene (dihydromyrcene, dihydrofarnesene, squalene...).

Hình sau đây chứng tỏ sự biến đổi của phân tử isoprene trước khi polymer hóa. Hai nối đôi tự mở ra, kế đó một sự sắp xếp trở

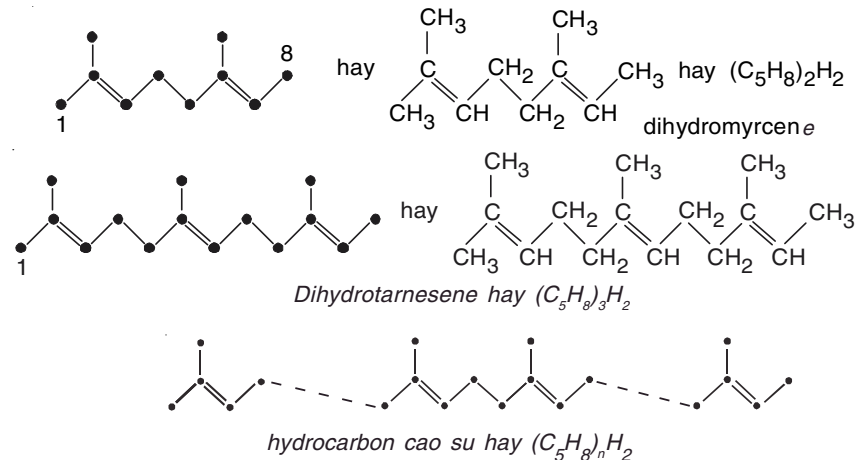
lại đưa tới tạo thành một nối đôi ở giữa, trong lúc các carbon ở
bìa (vị trí 1,4) đều có một hóa trị tự do, chúng có thể phản ứng
với một phân tử khác:

- Cơ chế phản ứng của 2 hay nhiều phân tử isoprene:



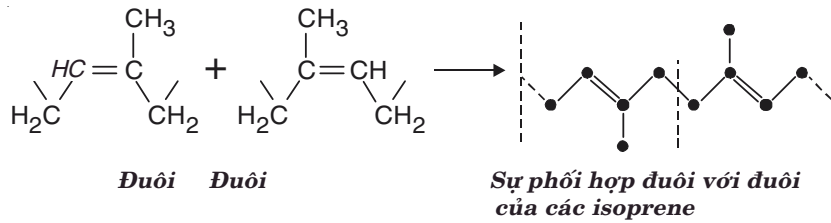
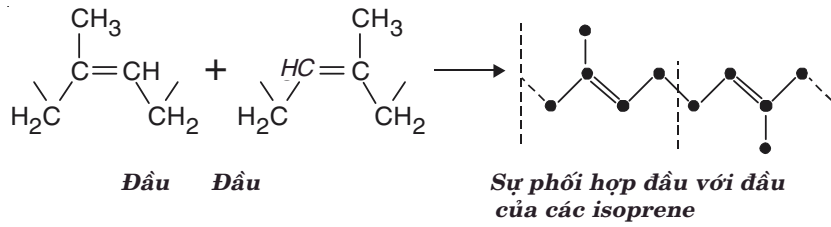
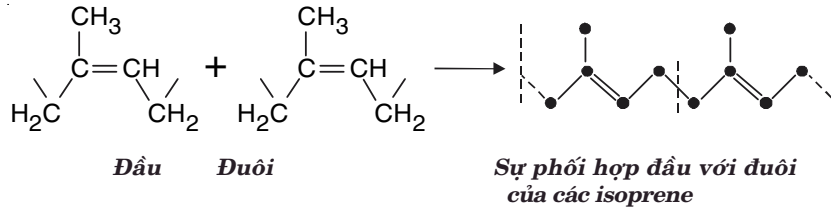
(carbon 1,8 đều linh động và có thể gắn nối với 1 phân tử iso-
prene khác).

- Chuỗi polyisoprene tương tự với chuỗi cao su thiên nhiên:



Quá trình polymer hóa isoprene và chuỗi polyisoprene

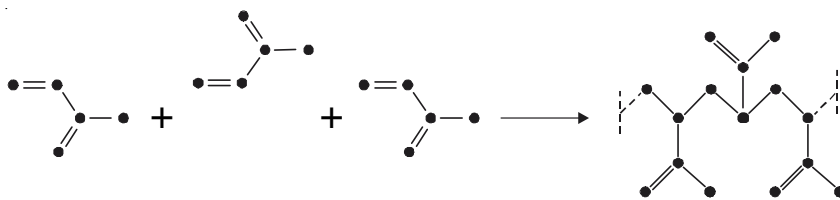
Lược đồ này giả thiết một sự định hướng tối ưu của các nhóm
đơn phân tử isoprene; sự định hướng của các nhóm này có thể
được thực hiện theo 3 kiểu phối hợp tự phân phối ở phân tử cuối
cùng theo các định luật Hassard (xem lược đồ sau).



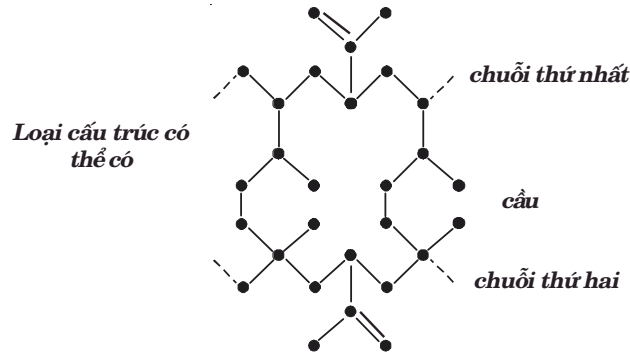
Polymer hóa của isoprene (loại polymer hóa đưa tới nguyên tắc có phân tử dài).

Ngoài ra, ta có thể hiểu là có kiểu polymer hóa isoprene khác không đi tới cơ cấu phẳng nữa, mà là mạng lưới ba chiều (tridimensionnel): (xem lược đồ sau)

Giai đoạn I: đa phân hóa theo chiều dài:



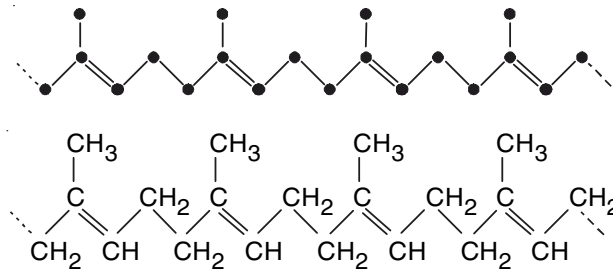
Giai đoạn II: sự lập cầu nối giữa các chuỗi:



**Các polymer hóa của isoprene
(loại polymer hóa đi tới có một cấu trúc mạng lưới)**

I. Vị trí của nối đôi:

Sau khi xét qua các cấu trúc polyisoprene khác nhau có thể có được, cốt yếu chứng minh qua các sự kiện thực nghiệm giả thuyết về cấu trúc chu kỳ đều đặn của cao su (hình sau đây)



Cấu trúc cao su

Ta chứng minh về một kiểu mẫu đại phân tử có thể diễn tả được qua các khảo cứu của Harries về sự khử ozone cao su. Ta biết rằng các hợp chất chưa no có thể gắn một phân tử ozone vào mỗi nối đôi tạo thành các peroxide vòng, kiểu đặc biệt gọi là ozonide. Nung nóng với nước, các ozonide này sẽ phân tích cho ta

Nay, người ta chỉ thấy những chất sinh ra này (ngoài các dẫn xuất levulinic) có ở sự phân hủy các polyisoprene nhân tạo sơ cấp. Theo những kết quả này, sự polymer hóa có thể đưa tới (nếu không được hướng dẫn thích hợp) một đại phân tử trong đó các nhóm isoprene sẽ ở nhiều hướng khác nhau, trong lúc sinh tổng hợp lại cho một cấu trúc chu kỳ đều.

Sự xác định cấu trúc qua khử ozone cũng đã được áp dụng rộng rãi cho nghiên cứu cao su nhân tạo.

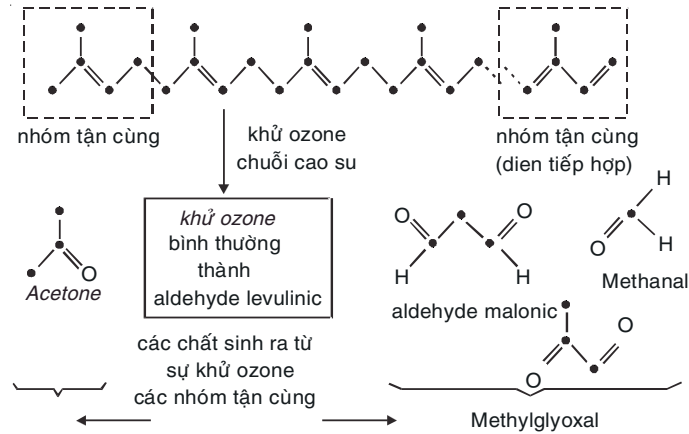
II. Nhóm tận cùng:

Như vậy phân tử cao su mạch thẳng đơn là kết quả của sự kết hợp một số dư isoprene nào đó. Nhưng sự trình bày này lại tập trung vào vấn đề nhóm tận cùng.

Ta có thể tưởng tượng ra nhiều cấu trúc khác nhau, chẳng hạn với sự dời chỗ của một hydrogen từ đầu này đến đầu kia chuỗi và sự thành lập một hệ thống nối đôi tiếp hợp ⁽¹⁾.

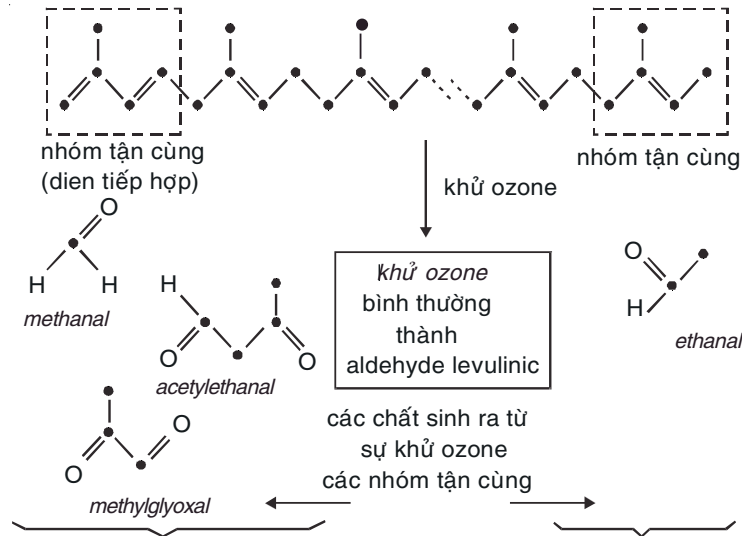
Thí dụ butadiene và isoprene là những hydrocarbon có nối đôi tiếp hợp: (1) (xem hình sau đây):

- Cấu trúc 1: (nhóm tận cùng của hydrocarbon cao su)



1. Người ta cắt nghĩa một hệ thống nối đôi tiếp hợp là một hệ thống được tạo bởi hai nối đôi cách nhau bởi một nối đơn.

- Cấu trúc 2: (nhóm tận cùng của hydrocarbon cao su)



Qua hình trên, chúng tỏ sự khử ozone phải cung cấp (ngoài aldehyde levulinic):

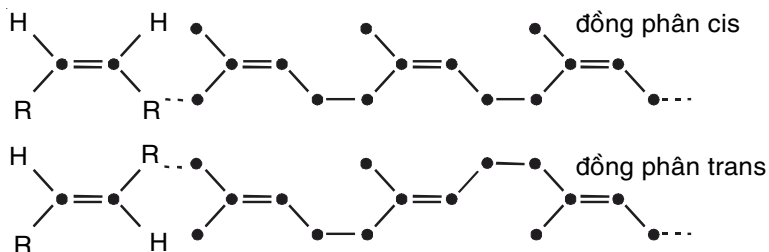
- Đối với cấu trúc 1: acetone, aldehyde malonic (chất sinh ra mà tổng hợp chưa thực hiện được), methylglyoxal và methanal (aldehyde formic);

- Đối với cấu trúc 2: methanal, methylglyoxal, ethanal (aldehyde acetic) và acetyethanal.

Như vậy xác định cả chất lẫn lượng các chất sinh ra được, theo lý thuyết, phải giúp lập được bản chất của các nhóm tận cùng, cũng như cấu trúc đầy đủ của hydrocarbon và phân tử khối của nó. Nhưng cho đến nay, một cuộc phân tích như thế không thể có được, cả đến thực hiện với cao su đã tinh khiết hóa triệt để và thực hiện một cách cẩn thận. Nó giải thích qua sự kiện các nhóm chỉ tương ứng với một tỉ lệ bách phân cực nhỏ trong tổng khối phân tử.

III. Cơ cấu lập thể:

Sự hiện diện của các nối đôi ở chuỗi giúp tiên liệu có một
đồng phân cis-trans: (đồng phân hình học):



Đồng phân lập thể cis-trans của polyisoprene

Đồng phân này giải thích sự khác biệt giữa cao su, gutta-percha
và balata⁽¹⁾, là những chất có cùng công thức nguyên (C_5H_8)_n.

Dạng cis tương ứng với cao su, dạng trans ứng với gutta-
percha và balata. Các polyisoprene tổng hợp thu được gần đây
cũng như hydrocarbon cao su thiên nhiên đều có cấu trúc dạng
cis (cis - 1,4 - polyisoprene).

D. PHÂN ĐOẠN VÀ PHÂN TỬ KHỐI

I. Cao su “SOL và cao su “GEL”:

Nếu nói qua về cấu trúc phân tử cao su thì hãy còn chưa đủ, vì mọi
tính chất của cao su sống⁽²⁾ không phải chỉ được giải thích như thế.

Ngâm vào một dung môi, cao su sống sẽ nở; kể đó nó sẽ tự
tách ra một phần tan và một phần không tan, hiện tượng đặc
biệt thấy rõ là với dung môi ether ethylic. Vài tác giả đã thấy đó
là hai sự biến đổi của hydrocarbon, khác biệt bởi trạng thái poly-

1. Chất “gutta-percha” và “balata” là 2 chất thiên nhiên tương tự cao su, ta sẽ đề cập
trong một chương khác.

2. Ta dùng là cao su sống để chỉ cao su thô chưa qua chế biến lưu hóa nhưng đã trải qua
sơ chế từ latex.

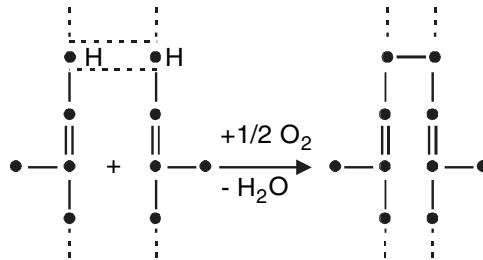
mer hay kết hợp của chúng, mà chúng được gọi là cao su “sol” (phần tan) và cao su “gel” (phần không tan).

Nhưng, nếu việc phân đoạn thực hiện có sự hiện diện của oxygen, cả đến với số lượng nhỏ, sự tăng lớn của phần “sol” thực sự là bất định. Ngược lại nếu ta thực hiện cẩn thận tránh oxygen, chủ yếu phần tan chỉ tùy thuộc vào trạng thái oxide hóa của vật liệu trước khi xử lý. Kemp và Peters đã chứng minh phần tan tăng theo một cách nghiêm ngặt của việc xử lý có oxygen.

Trong trường hợp thứ nhất, chức năng của oxygen có thể là phá vỡ các cầu nối giữa một số phân tử cao su nào đó. Hiện tượng ngược lại được nhận thấy: ở vào điều kiện nào đó (chẳng hạn, tác dụng của ánh sáng trong khí trơ, hay của vết oxygen cực nhỏ), phần tan có thể trở thành phần không tan. Người ta giải thích sự kiện này qua sự thành lập cầu nối giữa các phân tử hydrocarbon khác nhau. Các nối liên phân tử này có thể là kết quả của sự khử hydrogen dưới ảnh hưởng của oxygen, của sự gắn oxygen giữa hai phân tử hay của sự thành lập trực tiếp cầu nối bởi hoạt tính nối đôi (xem hình sau đây). Chủ yếu đây là một hiện tượng liên kết với hiện tượng lưu hóa.

Giả thuyết về sự thành lập các cầu liên phân tử.

- Kết quả từ sự khử hydrogen:

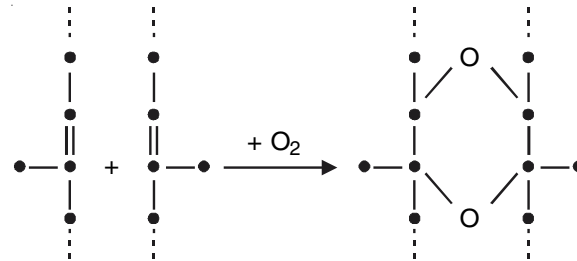


2 phân tử hydrocarbon cao su

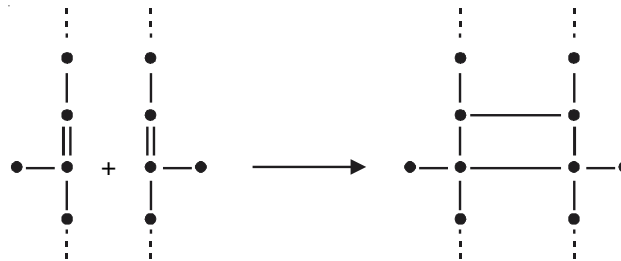
phân tử cặp đôi
bởi cầu đơn

- Kết quả của sự gắn oxygen:

(một phân tử oxygen gắn vào 2 nối đôi)



- Kết quả của hoạt tính nối đôi:



Như vậy ta có thể hiểu lịch sử trước đây của các mẫu thử nghiên cứu đã giữ một vai trò chính ở các kết quả đạt được trong những cuộc thử nghiệm hòa tan phân đoạn mà nhiều nhà khoa học thực nghiệm đã tiến hành. Chủ yếu, ta nên nhớ cao su thô không phải là một polymer đã xác định được rõ ràng, mà là được tạo bởi hàng loạt polymer đồng chủng thường hay biến đổi không nhiều thì ít, ta không thể nào đoán chắc được ở vài thí nghiệm oxygen gắn vào phân tử để gây phân hủy.

II. Phân tử khối:

Như ta đã nói qua, trị số có được trong việc xác định phân tử khối cao su rất biến thiên: ít nhất là 10.000 đến hơn 400.000, tùy theo quá trình xử lý. Ta cũng nên lưu ý tới các phương pháp dùng để đo phân tử khối.

II.1. Phương pháp đo:

Trong các phương pháp đo, phép nghiệm lạnh không thể áp dụng đo số lượng mol của đại phân tử được, một phần vì độ hạ băng điểm (tỉ lệ nghịch với phân tử khối) rất thấp và một phần vì chất bản mà vật liệu giữ ở trong không tránh khỏi có ảnh hưởng nổi bật.

Các phương pháp chính dùng để đo phân tử khối cao su là phép đo thẩm thấu, phép đo độ nhớt, phép siêu ly tâm và khuếch tán ánh sáng; mà thường hơn cả là đo thẩm thấu và độ nhớt.

Phép đo thẩm thấu:

Theo nguyên tắc, trị số của phân tử khối M được suy từ phương trình Van't Hoff: $\pi(M/C) = RT$, với π là áp suất thẩm thấu và C là nồng độ đậm đặc tính theo g/lít.

Đặt $RT = K$, ta có:

$$\pi = K \frac{C}{M} \qquad M = K \frac{C}{\pi}$$

Công thức này chỉ áp dụng được nếu M tương đối nhỏ. Khi M đạt tới trị số nào đó, ta nhận thấy áp suất thẩm thấu theo một định luật khác mà ta có thể đưa vào dạng $\pi = aC + bC^2$. Thông số a chỉ tùy thuộc vào phân tử khối M , thông số b tùy thuộc vào dạng của phân tử và bản chất của dung môi. Tuy nhiên ta biết rằng π/C tiến tới một trị số giới hạn (độc lập với dung môi đã chọn) khi C tiến tới zero (0).

Lưu ý là áp suất thẩm thấu π_0 thì ứng với nồng độ đậm đặc là zero.

Phép đo độ nhớt:

Với hàng loạt polymer đồng chủng (polystyrolene, polyoxymethylene v.v...) Staudinger nhận thấy độ nhớt của dung dịch thay đổi theo phân tử khối. Ông đã thiết lập định luật về độ nhớt như sau:

$$\eta_{sp} = K_m C_{gm} M$$

với: $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ $\frac{C}{C_{gm}} = \frac{M}{n}$

trong đó M là phân tử khối, n là độ polymer hóa, η là độ nhớt riêng của dung dịch, η_0 độ nhớt của dung môi nguyên chất, η_{sp} tỉ nhớt của hợp chất đại phân tử, C_{gm} nồng độ của dung dịch (đối với cao su tính theo nhóm isoprene/lít), C nồng độ của dung dịch (tính theo g/lít) và K_m là một hằng số thực nghiệm.

Định luật này đã đưa tới nhiều cuộc tranh luận. Theo những cuộc khảo sát gần đây, hình như định luật này chỉ áp dụng cho các phân tử dạng chuỗi cấu trúc mạch thẳng, chưa phân nhánh.

Các sai số được xét giữa phương pháp xác định về độ nhớt và xác định về thẩm thấu đã đưa tới ý nghĩ của Staudinger cho phân tử cao su không thể đúng là mạch thẳng đơn mà có thể là có sự phân nhánh nào đó.

Phép ly tâm siêu tốc:

Theo sự hiểu biết về tốc độ kết tủa hay sự quân bình phân phối của các phân tử ở một điện trường mạnh, ta có thể tính được phân tử khối. Phương pháp này đã được Svedberg áp dụng vào protein đã cho được kết quả đáng lưu ý. Nhưng hình thức của các phân tử tham gia vào tốc độ kết tủa ở thí nghiệm đo hãy còn chưa biết rõ.

Khuếch tán ánh sáng:

Cường độ ánh sáng khuếch tán qua một dung dịch polymer giúp ta xác định được kích thước của các phân tử hòa tan. Đo “trạng thái đục của chất lỏng” có hàng loạt nồng độ khác nhau, ta sẽ được trị số của phân tử khối. Các dung dịch khảo sát đương nhiên cần phải loại bỏ mọi chất bẩn.

II.2. Kết quả thực nghiệm:

Người ta thường thực hiện định phân tử khối ở những phân có được qua chiết rút cao su bằng dung môi, tránh oxygen hiện

hữu. Trị số trung bình tìm thấy ở phần tan nhất là vào khoảng 50.000, trong lúc trị số phân tử khối trung bình tìm thấy cao hơn 200.000 là ở những phần khuếch tán chậm nhất.

Thí nghiệm cán cao su (có sự phân cắt phân tử do oxygen gây ra) đã làm cho phân tử khối cao su hạ thấp xuống 25.000 hay 30.000; một quá trình cán trộn mạnh hơn hay sự oxide hóa mạnh hơn, phân tử khối hạ xuống tới 10.000 và có thể là kém hơn nữa.

Quan hệ về phân tử khối của cao su “gel” (phần cao su không tan), ta không thể nào định trực tiếp được; Kemp và Perter đã nhìn nhận nó trội hơn 300.000. Trong khi đó, đây không phải “chiều dài” phân tử là điều kiện tính không tan của phần “gel”, mà là có hiện diện của những hợp lực liên phân tử đưa tới thành lập một mạng: công dụng của các dung môi đối cực là làm giảm các hợp lực này ra; và như vậy ta không lấy làm ngạc nhiên là phân tử khối thấp hơn phân tử khối của phần “sol” nào đó, như ở thí nghiệm của Gee.

Sau đây là bảng thí dụ về kết quả thực nghiệm:

Bảng III.3: Thí dụ về phân tử khối cao su

Bản chất cao su		Phân tử khối trung bình	Độ đa phân hóa trung bình
PHÂN ĐOẠN MỘT CAO SU CRÊPE	- phần tan nhiều	50.000	730
	- phần tan ít...	210.000	3.000
	- toàn bộ phần tan	150.000	2.200
	- phần không tan...	330.000	4.800
- Cao su đã nhồi cán (15 phút ở 35°C...)		38,000	560
- Cao su nhồi cán và oxide hóa mạnh...		12.000	170

Nếu ta cũng kể tới các trị số nào đó của phân tử khối tìm thấy qua phép ly tâm siêu tốc và các trị số này vượt hơn 400.000, ta thấy là số nhóm isoprene tạo thành chuỗi phân tử cao su có thể thay đổi giữa 150 và 6.000 tùy theo điều kiện.

E. CAO SU KẾT TINH KHẢO SÁT VỚI QUANG TUYẾN X

I. Tinh thể cao su:

Người ta đã kết tinh được tinh thể hydrocarbon cao su, nhất là quá trình thực hiện của phòng thí nghiệm “Bureau of Standards” (Quản lý chất lượng). (Washington Mỹ).

Cao su nguyên chất được phân thành hai phần, phần tan và phần không tan trong ether. Làm lạnh một dung dịch loãng (1 phần cao su cho 2.000 phần ether) xuống tới -65°C (âm 65°C), người ta quan sát thấy có sự xuất hiện của các tinh thể cao su, chúng to lên dần và cuối cùng có dạng hình cầu hóp bởi nhiều hình kim nhỏ.

Độ chảy của các tinh thể này là khoảng 10°C , xác định qua sự biến mất của tính khúc xạ kép (biréfringence).

Sự kiện này phù hợp với phần “sol” (phần tan) bởi vì phần “gel” thì không tan nếu nó không bị oxygen tác dụng. Sau khi hòa tan phần gel, ta cũng sẽ có được các tinh thể tương tự.

II. Cao su “Gel hóa”:

Cao su sống (mủ tờ hay crêpe) có tính đàn hồi và có độ trong vừa phải ở nhiệt độ hơi cao hơn nhiệt độ bình thường. Nhưng nếu nó được để lâu ở kho chứa của những vùng ôn đới, nó sẽ trở nên cứng và đục dần dần (ta có thể thực hiện được bằng cách để vào tủ lạnh); ta gọi nó đã “gel” hóa. Hiện tượng này thấy rõ ở nhiệt độ dưới 10°C . Sự biến đổi này ứng với một cấu trúc vô định hình chuyển qua cấu trúc tinh thể.

Mặt khác, chỉ cần ta làm nóng sơ, cao su gel hóa sẽ trở về trạng thái ban đầu của nó. Theo dõi các lý tính như tỉ trọng, độ cứng hay độ hấp thụ ánh sáng biến thiên theo nhiệt độ lũy tiến, ta nhận thấy các tính gián đoạn tự phát xuất hiện vào khoảng 36°C đến 38°C , đánh dấu chu kỳ gel hóa.

III. Khảo sát với tia X:

Khảo sát tinh thể cao su qua tia X sẽ giúp ta định được sự sắp xếp của các nguyên tử.

Trong các kỹ thuật sử dụng vào việc khảo sát này, kiểu bố trí tinh thể quay tròn cho ảnh trên kính phẳng biểu thị đặc tính qua các vết phân bố trên những đường hyperbol; trái lại, ở phương pháp “poudres” (Debye và Scherrer), các vi tinh thể sẽ hiện diện dưới mọi phương có thể có và ta có được các vòng đồng tâm trên kính phẳng, cường độ nhiễu xạ được phân chia đồng đều trên đó. Nếu các vi tinh thể có một phương đặc biệt, ta có sự kết hợp của hai kiểu bố trí trên: cường độ sẽ được định vị ở khu vực nào đó của vòng tròn đồng tâm và những cung này sẽ tự biểu hiện trên các đường hyperbol của giản đồ tinh thể quay tròn. Đây là trường hợp nói tới nhiều chất có độ polymer hóa mạnh, đặc biệt là các chất sợi như cotton, soie, cellulose.

Cao su ở trạng thái chưa kéo dãn, được một chùm tia X đơn sắc chiếu qua có một giản đồ đặc biệt là giản đồ trạng thái vô định hình với hai vòng đồng tâm.

Ngược lại, ở trạng thái kéo dài, cao su cho một giản đồ sợi biểu lộ qua các vết giao thoa nổi rõ (Katz, 1925).

Mặt khác, cao su “gel hóa” cho các vòng đồng tâm chứng tỏ có sự hiện diện của một số lớn vi tinh thể định phương bất kỳ.

Các điểm giao thoa có được với cao su kéo dãn, nằm đúng vào các vòng mà cao su gel hóa đã cho.

Ngược với trường hợp cao su, khảo sát gutta-percha và balata qua tia X (ở trạng thái bình thường) cho thấy chúng có một cấu trúc tinh thể nhất định biểu thị đặc tính qua một giản đồ tạo từ những vòng đồng tâm. (Mỗi loại chất cho một giản đồ khác biệt).

Đối với cao su, các vết giao thoa xuất hiện bất kỳ bởi sự kéo dài, từ một độ dãn 80%; cường độ của chúng gần như tăng theo độ dãn dài. Với độ dãn 400%, ta có một giản đồ sợi rõ ràng.

Tuy nhiên, đối với sự căng dãn đẳng nhiệt và rất chậm, thì các giao thoa chỉ xuất hiện mờ; trong lúc các giao thoa xuất hiện rõ (có cường độ mạnh) nếu sự căng dãn là đoạn nhiệt và rất

nhanh, thì ở cùng một độ dẫn dài. Mặt khác, cơ chế có thể phục hồi được và giãn đồ sợi biến mất nếu ta không kéo dài nữa.

Về vị trí của các vết giao thoa, nó không thay đổi khi sức căng tăng lên, chứng tỏ có sự hiện hữu của một mạng không gian nhất định.

Cao su có thể kéo dài được tới 10.000%, bằng cách kéo nhanh, kéo nóng rồi làm nguội dưới lực căng (tức là vẫn kéo dài) liên tiếp. Cao su này được gọi là cao su “racké”.

v Thông tin từ khảo sát với tia X:

Người ta giải thích sự xuất hiện giãn đồ sợi qua sự hiện diện của các yếu tố đặc biệt, không thể đúng là tinh thể được, chúng có sự sắp xếp đặc biệt đều, ít nhất là theo phương của trục kéo dài. Các yếu tố này được gọi là “crystallit” (crystallites).

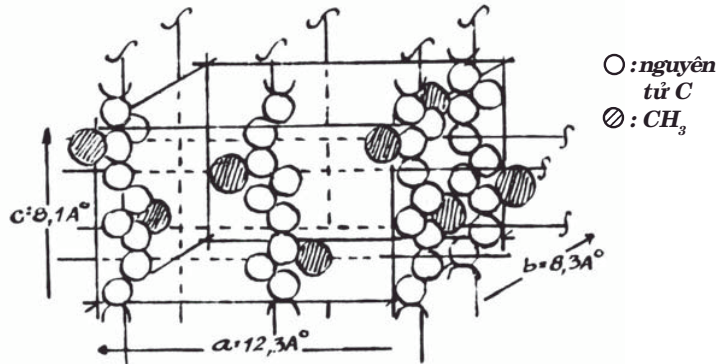
Chúng ứng với sự sắp xếp song song và đều của các isoprene thuộc nhiều phân tử lân cận khác biệt.

Một cuộc thực nghiệm của Hock chứng minh cấu trúc của cao su dưới lực dẫn căng: cao su được kéo dài ở nhiệt độ thường, kế đó ngâm vào không khí lỏng, đập vỡ tiếp đó. Nó cho một khối sợi, tạo từ những chùm song song xuôi theo chiều kéo dẫn. Ngược lại cao su chưa kéo dài và ngâm vào không khí lỏng sẽ tự bể vỡ như thủy tinh thành những mảnh có dạng hoàn toàn không đều.

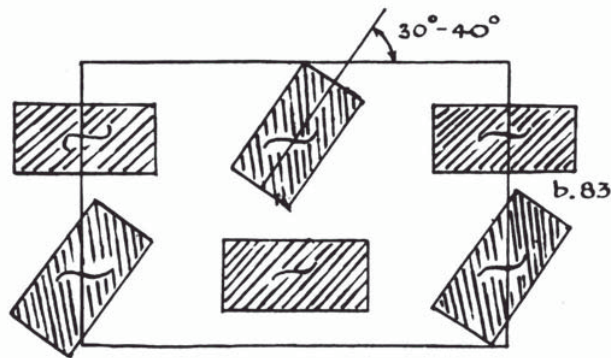
Đơn giản hơn, ta có thể kéo tay một băng cao su và vẫn duy trì dẫn căng; làm nguội dưới một luồng nước, ta sẽ thấy nó bị xé rách một cách dễ dàng (như xé tờ giấy) theo chiều dài.

Mặc dù cải thiện về kỹ thuật, các giãn đồ tia X có được với cao su vẫn tương đối không khả quan và không giúp định được “tính kết tinh”; chắc chắn con người hãy còn dè dặt với vấn đề hiểu hệ thống kết tinh học (cristallographique) là “orthorhombic” hay là “monoclinic”, mắt monoclinic có lẽ là đúng hơn cả. Theo Meyer và Mark, mắt sơ cấp có chứa 8 nhóm isoprene. Số nhỏ nhóm C_5H_8 này có lẽ không tương hợp với phân tử khối cao su cao; điều này

liên hệ tới sự việc là, các chuỗi bị xoắn thành tròn ốc, giản đồ tia X chỉ cho chu kỳ xoắn ốc này. (hình III.1 và III.2).



Hình III.1: Mất cao su



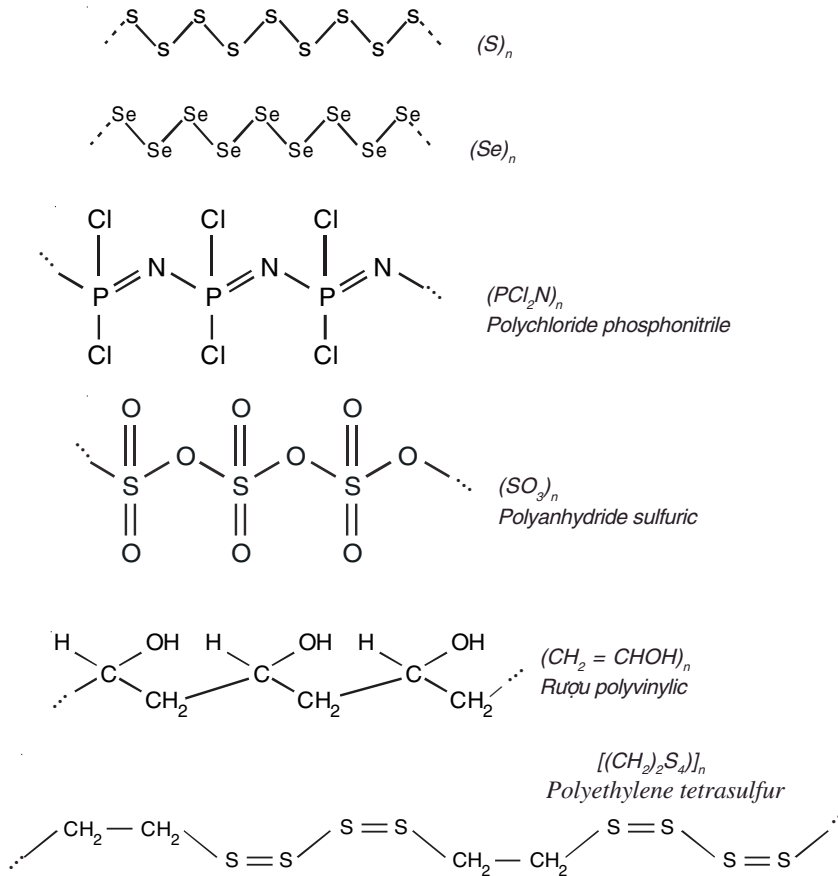
Hình III.2: Lược đồ cắt ngang mất

IV. Cấu trúc phân tử cao su:

Tính chất đặc biệt nhất của cao su là tính đàn hồi của nó; nhiều nỗ lực mong muốn trình bày cấu trúc phân tử cao su và giải thích qua các chất đại biểu nó là có tính đàn hồi cao.

Các thuyết đầu tiên dựa vào khái niệm về cao su “gel” và cao su “sol”, kế đó dựa vào giả thuyết phân tử gấp thành dạng lò xo.

Hiện nay nhờ áp dụng các thuyết tinh học, người ta cho phân tử cao su mạch thẳng dài rối loạn. Thật thế, nếu ta xét những thể khác nhau với cao su nhưng cũng có tính đàn hồi như polymer lưu huỳnh hay selenium mềm, polychloride phosphonitrile, rượu polyvinyllic... (hình III.3), ta thấy những chất này có duy nhất một điểm chung: chuỗi đại phân tử mạch thẳng (filforme).



Hình III.3: Vài chất vô cơ và hữu cơ có tính đàn hồi.
Về thuyết đàn hồi ta sẽ nói rõ hơn vào một chương khác.