

CHƯƠNG IV

HÓA TÍNH CỦA CAO SU

Dù vài chi tiết về cấu trúc cao su hãy còn chưa định rõ, nhưng bản chất alken (alcen, olefin) của hydrocarbon cao su thì không còn gì nghi ngờ nữa. Như vậy theo nguyên tắc, hóa tính của nó sẽ ứng với các phản ứng đặc trưng của các dẫn xuất ethylene. Tuy nhiên, ta không nên quên có vài sự việc ngẫu nhiên gây rắc rối tới sự kết hợp của hydrocarbon này.

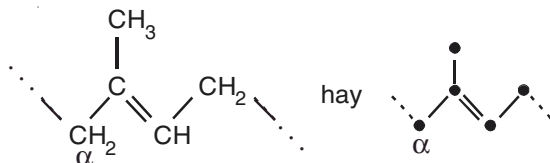
Cao su không phải là nguyên chất thuần trong tự nhiên và hơn nữa nó rất khó mà tinh khiết hóa được. Nó có chứa từ 6% đến 8% chất ngoại lai khác nhau có thể tham gia vào phản ứng. Theo nguyên tắc ta phải tinh khiết hóa để có được cao su nguyên chất (xem chương III), nhưng phân tử khối hãy còn chưa định rõ được và cao su luôn luôn bị oxygen tác dụng ít nhiều. Ta có thể nói cao su chính là một hỗn hợp của các polymer phức hợp và của chất phân hủy. Các chất sinh ra từ phản ứng thường khó mà biểu thị hóa tính cho chính xác được và để theo dõi các biến đổi này ta phải dựa vào sự thay đổi về hình dạng và về lý tính.

Xét cơ cấu phân tử cao su và một số lớn nối đôi mà nó chứa, ta thấy nó có thể xảy ra các phản ứng cộng, thế, hủy, đồng phân hóa, đồng hoàn hóa và polymer hóa (phản ứng trùng hợp). Tuy nhiên, ta khó mà phân biệt cho đúng loại phản ứng nào vì vài trường hợp có thể đưa tới nhiều loại phản ứng cùng một lúc.

A. PHẢN ỨNG CỘNG

Phản ứng cộng của hydrocarbon cao su hiếm khi thực hiện được một cách đơn giản. Ngoài chất phản ứng bình thường gắn vào nối đôi, ta còn phải tiên liệu có các phản ứng phức tạp cần loại trừ, như trường hợp phản ứng cộng có sự tham gia của oxy-gen trong không khí không tránh được.

Các nối đôi không phải là những điểm nhạy duy nhất của chuỗi hydrocarbon cao su: các nhóm $-CH_2-$ ở gần carbon nối đôi mang $-CH_3$ cũng có thể dự vào phản ứng thế, kể cả phản ứng đồng phân hay đồng hoàn. Những nhóm $-CH_2-$ này còn được gọi là nhóm “ α -methylene” (hình IV.1).



Hình IV.1: Nhóm α -methylene

Sau hết, ta bao giờ cũng phải tiên liệu có một số nối đôi nào đó không nhạy với phản ứng cộng bình thường.

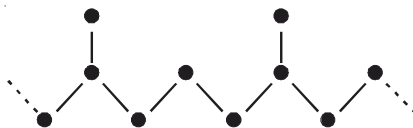
I. Cộng hydrogen (hydrogen hóa).

Từ năm 1869, Marcellin Berthelot đã áp dụng vào cao su phương pháp cổ điển của ông, khử các hợp chất chưa no (chưa bão hòa) bằng acid iodine hydride. Nung nóng hỗn hợp acid và hydrocarbon tới 280°C trong suốt 20 giờ, ông thu được một chất nhầy, no hoàn toàn và không có chứa iodine. Tuy nhiên như các thực nghiệm của Staudinger chứng minh sau này, chất này không tương ứng với công thức lý thuyết của cao su hydrogen hóa $(C_5H_{10})_n$: hàm lượng carbon thì cao hơn và hàm lượng hydrogen thì thấp hơn, do có sự tạo vòng. Như vậy chất mà Berthelot có được gọi đúng là hydrocyclo cao su.

Về phản ứng trực tiếp của hydrogen với cao su đã được nhiều

người nghiên cứu, nhất là Staudinger, Pummerrer và Harries. Người ta thường hòa tan cao su vào một dung môi và lọc sạch các chất bẩn thiên nhiên để tránh chúng bị phân hủy. Tổng quát, phải nung nóng nhiều giờ ở nhiệt độ khá cao (150°C đến 280°C) dưới áp lực khí hydrogen mạnh, có một tỉ lệ lớn chất xúc tác hiện diện (Pt, Ni). Nhưng ta có thể nói khó mà ngăn cản được phản ứng hủy và phản ứng đồng hoàn xảy ra cùng một lượt và chỉ là ở các điều kiện hoàn toàn đặc biệt ta mới có thể có được cao su hydrogen hóa vẫn còn có phân tử khối lớn, từ 80.000 đến 90.000 chẳng hạn. Trong trường hợp này, ta có chất thể đặc, vẫn còn giống cao su và có tính đàn hồi; do cấu trúc paraffinic của nó, chúng chịu được oxide hóa và không thể lưu hóa được nữa. (hình IV. 2)

Trong thí nghiệm hydrogen hóa cao su, do thường có sự phân hủy phân tử rất mạnh, nên chất sinh ra thường là chất khối nặng hoặc giống như dầu.



Hình IV.2: Cao su hydrogen hóa (C_5H_{10})_n (cơ cấu có lẽ đúng)

II. Cộng halogen (halogen hóa)

Các halogen (fluorine, chlorine, bromine và iodine) đều có thể phản ứng với cao su, nhưng sự kết hợp của chúng tuần tự có một khác biệt rõ rệt.

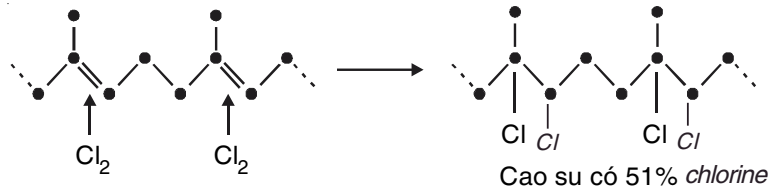
II.1. Fluorine (F₂):

Phản ứng của nguyên tố này được tiên liệu là phản ứng phức tạp. Cho đến nay vấn đề không được nghiên cứu nhiều và ta chỉ có thể đề cập tới một bằng chứng của "I.G Garbenindustrie và Nielsen" nói tới công dụng của fluorine, pha loãng với khí trơ để điều tiết tác dụng của nó, và có được các chất chứa tới 30% fluorine.

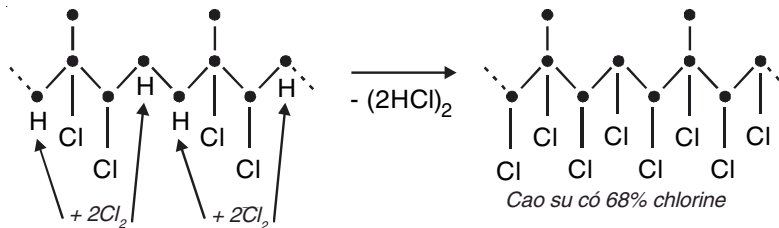
II.2. Chlorine (Cl₂):

Tác dụng của chlorine vào cao su đã được nghiên cứu rất nhiều.

Theo nguyên tắc, mỗi phân tử Cl_2 phải gắn vào mỗi nối đôi cho ra cao su có 51% chlorine: $(\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2)_n$

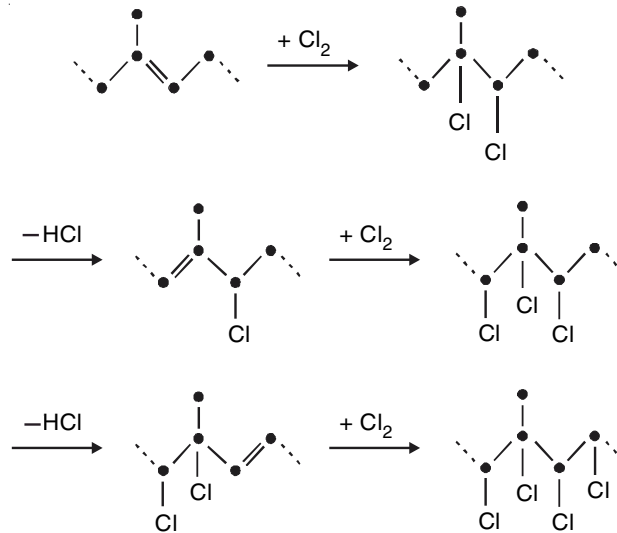


Nhưng thực ra, nếu ta cho chlorine tác dụng với cao su cho đến khi phản ứng ngừng lại, dẫn xuất chlorine hóa có được lại chứa tới 68% chlorine, ứng với dẫn xuất tetrachlorine hóa $(\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4)_n$. Điều này chứng tỏ vừa có phản ứng cộng vừa có phản ứng thế, do có khí hydrogen chloride thoát ra:

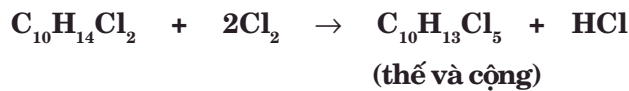


Từ năm 1888, Gladstone và Hibbert đã chú ý tới sự tạo thành khí hydrogen chloride và cho biết như vậy lần lượt phải có phản ứng cộng và thế. Năm 1923, Mc Gavack nghiên cứu hệ thống dây chuyền phản ứng, sử dụng một kiểu bố trí giúp luôn luôn biết được số lượng chlorine cộng hay thế; kết quả chứng minh giai đoạn của phản ứng vốn là thế, còn cộng không thích hợp. Phân tích chất sinh ra, ông đưa ra công thức $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_7)_n$.

Trong khi đó, cơ cấu của heptachloro cao su như thế gồm 4 nguyên tử chlorine cộng và 3 nguyên tử chlorine thế, đã làm cho các nhà hóa học khó chịu vì không giải thích được sáng tỏ vì sao chỉ có 7 nguyên tử chlorine gắn vào 2 nhóm isoprene thay vì là 8. Kirchhof cũng có được chất sinh ra cuối cùng của quá trình chlorine hóa hợp chất có công thức $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_8)_n$, ông đưa ngay lược đồ như sau, dù rằng trái ngược với việc quan sát thực nghiệm của Mc Gavack:



Công thức này được chấp nhận cho đến khi Bloomfield thực hiện nghiên cứu trở lại chlorine hóa cao su vào năm 1943. Ông hòa tan cao su vào tetrachloro carbon đun sôi lên rồi cho phản ứng với (số lượng thay đổi) chlorine, thực hiện dưới luồng khí nitrogen. Sau phản ứng, ông định phân lượng chlorine không phản ứng và acid chlorine hydride tạo ra và phân giải định lượng chlorine hóa hợp. Để đi tới trình bày các giai đoạn khác nhau của phản ứng qua những phương trình sau đây:



Công thức cuối có hàm lượng 65,4% chlorine, như vậy không ứng với dẫn xuất octochlorine hoá của Kirchoff, cũng không ứng với dẫn xuất heptachlorine hoá của Mc Gavack. Cần nói thêm là Bloomfield đã bỏ tước các thí nghiệm của ông qua các phép đo độ chưa bão hòa: chúng chúng tỏ độ chưa no giảm cùng một lượt với acid chlorine hydride thoát ra. Sự mất độ chưa no này có thể qui

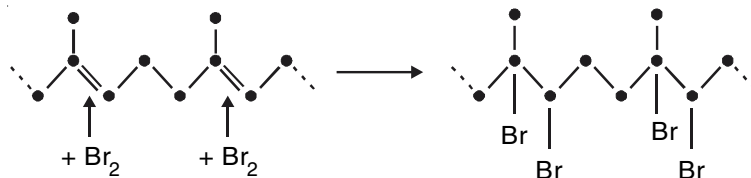
Công thức vòng có lẽ đúng của cao su chlorine hóa (theo Farmer và Bloomfield).

Đồng thời sự đồng hoàn hóa này còn giải thích được các biến đổi về trạng thái vật lý của cao su sau khi chlorine hóa. Cao su chlorine hóa thực sự có dưới dạng cục hay bột màu trắng, nhiệt dẻo. Nó chịu được acid và baz, tan được trong nhiều dung môi, do đó có thể dùng để chế tạo sơn hay vecni chịu được hóa chất.

Cao su chlorine hóa đã được chế tạo có tính cách công nghiệp mà ta sẽ đề cập rõ hơn ở chương dẫn xuất hóa học hay chuyển hóa chất cao su thiên nhiên.

II.3. Bromine: (Br_2)

Tác dụng của bromine đối với cao su cho ra một dẫn xuất nhất định nhiều hơn trong trường hợp của chlorine. Bromine hóa chủ yếu vốn là một phản ứng cộng, chất sinh ra được gọi là tetrabromo cao su ($C_{10}H_{16}Br_4$)_n:

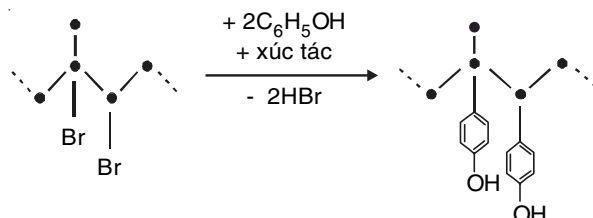


Trái hẳn với cao su chlorine hóa, cao su bromine hóa không cho một ứng dụng nào thực tế, mà hầu như nó được dùng để chế tạo một số chuyển hóa chất có ích về phương diện lý thuyết.

Người ta chế tạo cao su bromine hóa (theo Weber) theo cách ngâm bromine bằng một dung dịch cao su chloroform đã làm nguội. Dung dịch này được rót vào côn và cao su bromine hóa sẽ kết tủa dưới dạng cục. Công thức của chất sinh ra được càng gần giống với công thức lý thuyết bao nhiêu cần phải tránh oxygen hiện hữu bấy nhiêu.

Cao su bromine hóa tan được trong chloroform và tan ít trong các dung môi khác. Nó khởi sự nhiệt phân vào khoảng 60°C có sự thoát khí hydrogen bromide (HBr). Sự phân tích này gia tốc theo

các phản ứng “Fridel và Crafts”. Như chính phenol phản ứng dễ dàng vào khoảng 60°C. Căn cứ theo tính chất và theo sự phân giải, phản ứng có thể xảy ra theo lược đồ:



Dẫn xuất phenyl này là một chất bột vô định hình, tan trong các dung dịch nước hay rượu có xút nhờ các oxyhydril tự do của nó, nhưng không tan trong benzene. Phản ứng này có thể thực hiện được với một số lớn phenol có hiện diện của chloride sắt. Sau hết aniline có thể thay thế phenol và cao su amine hóa có được đem hóa hợp amine bậc 2, rồi hợp với phenol, cho ra hàng loạt phẩm màu nhuộm; người ta cũng đã chứng minh có thể gắn nhiều amine chi phương vào cao su bromine hóa được và có được các dẫn xuất bromo amine hóa.

II.4. Iodine (I₂):

Tác dụng của iodine (iôt) với cao su ít được nghiên cứu tới, nguyên tố này có xu hướng tự hóa thành acid iodine hydride (HI) và bởi thế phải cho các phản ứng đơn giản. Weber cho iodine phản ứng với một dung dịch sulfur carbon cao su, phân giải được một chất bột không tan trong mọi dung môi. Chất sinh ra ứng với công thức (C₁₀H₁₆I₄)_n.

Wijs chứng minh ICl hòa tan trong acid acetic lạnh sẽ tự gắn vào các nối đôi của hydrocarbon cao su, cứ mỗi phân tử ICl cho mỗi nhóm isoprene. Đây chính là nguyên tắc của phương pháp đo “chỉ số iodine” của cao su (phương pháp đã được Kemp cải tiến); với dung dịch sulfur carbon cao su, ta cho thêm vào một lượng dư chất phản ứng Wijs, kế đó cho dung dịch kalium iodide (KI) vào và định lượng iodine giải phóng bằng dung dịch thiosulfate sodium với chỉ thị hồ tinh bột, ta sẽ xác định được mức độ chưa bão hòa rất chính xác.

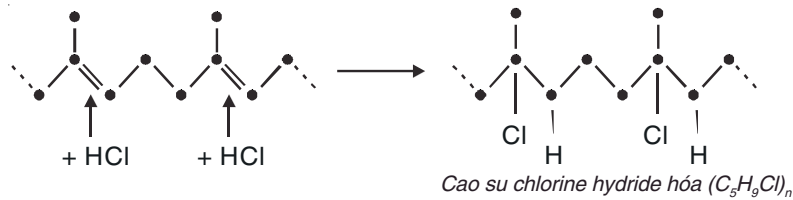
III. Cộng hydracid (tác dụng của hydracid)

III.1. Acid fluorine hydride (HF):

Từ lâu người ta đã xét thấy phản ứng cộng của acid fluorine hydride với cao su ở dạng dung dịch có đi kèm theo phản ứng đồng hoàn hóa quan trọng và cho ra chất khá đàn hồi và rất nhạy thụ với nhiệt. Nhưng vào năm 1956, Tom đã chứng minh ta có thể giảm khử được sự đồng hoàn hóa với điều kiện làm việc ở xylene với nhiệt độ thấp: 65% đến 70% nối đôi được acid fluorine hydride bão hòa. Hợp chất thu được có tính ổn định nhiệt rất cao và cho sản phẩm lưu hóa có tính chất cơ lý tốt, nở yếu trong hydro-carbon chi phương, chịu ozone rất tốt và thấm thấu khí yếu.

III.2. Acid chlorine hydride (HCl):

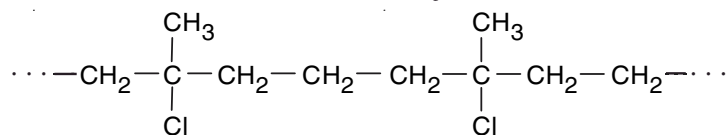
Chất sinh ra từ sự chlorine hydride hóa cao su có vẻ như định rõ nhiều hơn cao su chlorine hóa. Ở điều kiện thích hợp, ta có thể gắn acid chlorine hydride vào cao su, cứ mỗi phân tử cho một nối đôi:



Từ năm 1900, C.O. Weber đã nghiên cứu phản ứng này. Cho một luồng khí chlorine hydride ẩm vào một dung dịch benzene cao su, ông thấy khí này bị hút mãnh liệt vào tiền kỳ phản ứng và trung kỳ phản ứng biểu lộ qua sự giảm bớt đáng kể độ nhớt dung dịch và qua sự hóa nâu của nó. Rót dung dịch này vào rượu, có sự kết tủa một khối chất màu trắng cứng, tự biến đổi nhanh chóng thành bột trắng. Phân giải cao su chlorine hydride này, ông chứng minh thành phần của nó ứng với công thức $(C_5H_9Cl)_n$, tức là cứ mỗi phân tử hydracid gắn vào một nhóm isoprene.

Các công việc về sau của nhiều tác giả khác chỉ nhằm xác

minh kết quả này. (Theo những thực nghiệm gần đây, cơ chế phản ứng phức tạp hơn, cao su chlorine hydride được tạo ra có lẽ qua trung gian chất vòng). Ta cần nói thêm nghiên cứu cấu trúc của cao su chlorine hydride với tia X đã giúp lập luận là acid chlorine hydride tự cộng theo qui tắc Markovnikov,⁽¹⁾ tức là chlorine tự gắn vào nguyên tử carbon mang nhiều nhóm thế. Công thức khai triển của cao su chlorine hydride sẽ là:



Theo một cuộc nghiên cứu có hệ thống về tốc độ chlorine hydride hóa cao su ở nhiều dung môi khác nhau, Van Veersen đã đưa ra một cơ chế giải thích sự thành lập chlorine hydride trong dung dịch, và trong đó bản chất của dung môi sử dụng có tham dự vào; triển khai các khảo sát lý thuyết dựa vào sự hiện hữu của một chất trung gian phức hợp (tương tự với phản ứng cộng hydracid với alken (olefin) đơn giản qua trung gian chất phức hợp), ông chứng minh có thể gắn acid chlorine hydride vào nhũ tương cao su (tức là latex) rất nhanh.

Cao su chlorine hydride chỉ được chế tạo có tính cách công nghiệp là vào năm 1934, xuất hiện dưới tên thương mại là "Pliofilm".

Acid chlorine hydride hóa hợp với cao su sống dưới dạng thô rất kém. Lá crêpe, cả đến cực mỏng, chỉ hút được vài % khí HCl. Cách chế tạo cao su chlorine hydride cổ điển là hòa tan cao su vào một dung môi như chloroform, benzene, dichloroethane hay tetrachloroethane, kế đó cho khí chlorine hydride sục vào dung dịch. Dung dịch có thể cho rượu hay acetone vào để kết tủa cao su chlorine hydride. Sản phẩm thô tiếp đó được loại acid chlorine hydride dư ra.

Sử dụng dung dịch cao su có hai bất lợi: dung dịch không thể nào

¹ Qui tắc Markovnikov (Markovnikoff): với hệ thống $R \rightarrow \text{CH} = \text{CH}_2$, nếu R nhả điện tử, X: sẽ vào C mang R, tức là mang nhiều nhóm thế.

cực đậm đặc được và dung môi phải nên thu hồi mới kinh tế. Người ta đã đề nghị cho khí hydrogen chloride tác dụng với cao su crêpe dưới áp suất 10 atmosphères, có chất xúc tác chloride nhôm (AlCl_3). Một phương pháp khác là ngâm crêpe vào acetate ethyl đã được khí hydrogen chloride bão hòa (ứng với 18–20% HCl), cao su sẽ tự chlorine hydride hóa hoàn toàn trong 36 giờ đến 48 giờ mà không tan.

Tất cả phương pháp chế tạo kể trên đều phải dùng khí hydrogen chloride khô; đó là điều kiện chủ yếu để có được sản phẩm bền. Chế tạo với acid chlorine hydride ẩm, sản phẩm bị nhiệt phân ở 40°C ; với acid chlorine hydride khô, nó bền cho tới hơn 100°C .

Cao su chlorine hydride là một chất cứng màu trắng. Cho dung dịch của nó bay hơi, ta có được một sản phẩm dưới dạng váng mỏng. Cũng như cao su chlorine hóa ta có thể cho chất dẻo hóa (plastifiant) phụ gia vào để tăng tính mềm dẻo của nó. Váng cao su chlorine hydride đem so với cellophane tỏ ra còn tốt hơn cellophane về phương diện nào đó. Đặc biệt cao su chlorine hydride không cảm thụ với ẩm độ và khó cháy. (Ở 100°C , cao su chlorine hydride trở về tính chất đàn hồi của cao su sống).

Khi cao su chlorine hydride được chế tạo bình thường, khảo sát với quang tuyến X chứng tỏ nó có một cấu trúc tinh thể ở nhiệt độ thường. Ở trên 110°C , nó có cơ cấu vô định hình; thí nghiệm kéo dài nó sẽ cho kết quả với một giãn đồ sợi. Tóm lại, về phương diện vật lý, có thể nói cao su chlorine hydride ở nhiệt độ thường thì như là cao su gel hóa; và ở trên 100°C , nó như là cao su thiên nhiên ở nhiệt độ thường.

Cao su chlorine hydride tan mạnh trong các hydrocarbon chlorine hóa; nở lúc nguội và tan trong benzene nóng, nở trong các ester nóng và không tan trong rượu, ether và acetone.

Cũng như cao su chlorine hóa, độ nhớt của dung dịch tùy thuộc quá trình xử lý mà cao su phải chịu trước khi chlorine hydride hóa.

Cao su chlorine hydride hóa chịu được acid hữu cơ và chất kiềm. Nhưng ngược lại với cao su chlorine hóa nó nhạy thụ với tác dụng của chất oxide hóa.

Sau cùng ta nói sơ lược qua trường hợp có được cao su chlorine hydride từ latex. Trước hết, ta ổn định latex với một savon cation (như trong bromocetyl pyridinium) hay savon không ion hóa được (như ether oleic polyglycol), kể đó sục khí hydrogen chloride vào nó sẽ tự tan vào serum và ion hóa. Khi serum đã bão hòa, acid chlorine hydride chưa ion hóa sẽ gắn vào cao su.

III.3. Acid bromine hydride (HBr):

Tác dụng của HBr thì khá giống tác dụng của HCl, nhưng chất sinh ra được lại kém bền nhiều hơn. Công thức nguyên của cao su bromine hydride sẽ là: $(C_{10}H_{16}, 2HBr)_n$.

III.4. Acid iodine hydride (HI):

Tác dụng của HI ít được nghiên cứu tới. Hình như nó hóa hợp với cao su không trộn và cho ra một cao su mono iodine hydride $(C_{10}H_{16}HI)_n$ kém bền.

IV. Sự kết hợp với oxygen (oxy): (tác dụng với oxygen)

Oxygen tác dụng với cao su theo nhiều cách khác nhau: nó tham gia vào sự dẻo hóa cao su, nó là nguyên nhân trực tiếp của sự lão hóa cao su, nó gây ra hiện tượng “lưu hóa” ở điều kiện nào đó... (mà ta sẽ đề cập trong từng chương riêng biệt). Tuy nhiên, đứng ra, sự gắn oxygen vào hydrocarbon cao su sáp nhập vào phản ứng cộng được, ta phân biệt nhiều trường hợp tùy theo chất oxide sử dụng.

IV.1. Oxygen (O₂):

Tiếp xúc với không khí, cao su sẽ gắn lấy oxygen ít nhiều⁽¹⁾, nhưng đồng thời có sự phân hủy xảy ra rất quan trọng; kết quả đưa tới tạo thành một hỗn hợp phức tạp các hợp chất định rõ và cấu trúc ít được nghiên cứu tới.

Trong các phản ứng này, lượng oxygen tham gia tương đối

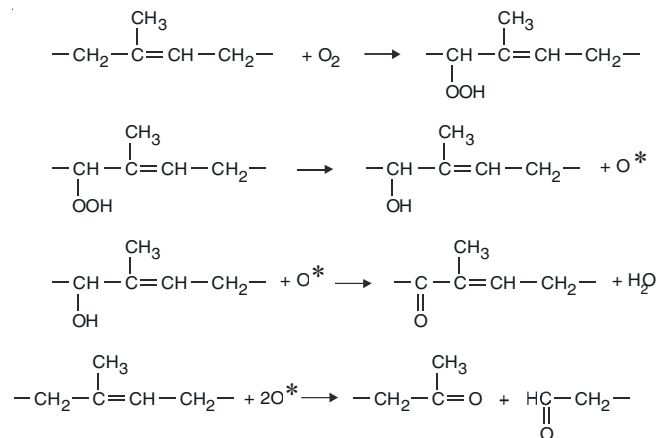
¹ Cao su tinh khiết hay nguyên chất bị oxide hóa dễ và nhiều hơn cao su thô do chất kháng oxygen thiên nhiên bị loại bỏ. Tác dụng của oxygen được dễ dàng hơn bởi sự nung nóng cũng như cán cao su.

thấp; trái lại, có sự hiện diện của chất xúc tác oxide hóa như các linolenate mangan, đồng, cobalt, ta có thể chế tạo các dẫn xuất có hàm lượng oxygen cao, thường được gọi trên quốc tế là “Rubbonnes”.

Có 3 loại Rubbonnes chính, ứng với độ oxide hóa khác biệt nhau và phân biệt về chất lượng qua tính hòa tan của chúng trong nhiều dung môi khác nhau. Các sản phẩm này đưa tới việc tìm oxygen gắn vào cao su. Nó có dưới dạng epoxy hay ether, kể đến là chức rượu; số nhóm định chức aldehyde hay cetone và acid (tự do hay ester hóa) thì ít hơn và người ta chỉ tìm thấy oxygen ở trạng thái peroxide còn ít hơn nữa.

Cơ chế thành lập được giả thiết là các nguyên tử carbon methylene trước tiên bị oxygen kích hoạt cho ra hydroperoxide sơ cấp, các hydroperoxide này tiếp theo tiến triển đổi thành nhóm oxygen hóa (như hydroxyl hay carboxyl) và giải phóng oxygen hoạt động, nó sẽ gắn vào các nối đôi cho ra các peroxide hay thường hơn gây ra sự phân cắt chuỗi với sự thành lập (ở các đầu của đoạn) nhiều chức khác nhau. Chẳng hạn ta có:

(dấu hoa thị biểu thị nguyên tử hoạt động)



Còn có nhiều cách có thể có được, như sự kết hợp giữa hai đoạn khác nhau qua sự kết hợp của hai nhóm hydroxyl. Toàn bộ

các khảo sát này đã đưa ra một quan niệm về tính phức hợp của các hợp chất khả dĩ tự tạo ra được và giải thích các khó khăn gặp phải ở cuộc nghiên cứu phân giải các chất oxide.

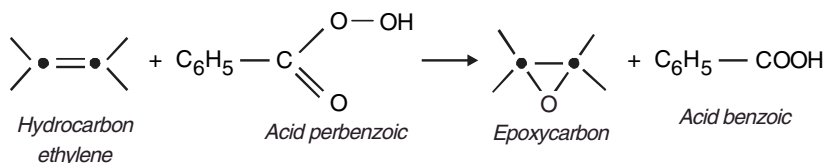
IV.2. $KMnO_4$ (permanganate potassium):

Cho các dung dịch nước $KMnO_4$, có nồng độ khác nhau tác dụng với một dung dịch tetrachloro carbon cao su, ta có hàng loạt chất oxide hóa chứa tới hơn 20% oxygen, mà trạng thái thay đổi tùy theo hàm lượng oxygen từ thể đặc có tính đàn hồi yếu cho tới thể nhựa hóa bột được. Nhưng phản ứng này còn rất phức tạp; là một phần chất sinh ra được tạo bởi chất bão hòa và có oxygen nhiều và một phần được tạo bởi các chuỗi isoprene ngắn vẫn giữ được độ chưa bão hòa của chúng.

IV.3. Peracid:

Có khá nhiều khảo sát tác dụng của acid peracetic, hoặc trực tiếp, hoặc dùng nước oxy già (H_2O_2) có acid acetic hiện diện. Các chất sinh ra từ phản ứng có dưới dạng bột trắng, chưa bão hòa đối với bromine. Cơ cấu của chúng vẫn còn chưa biết rõ; trong khi đó hình như đồng thời với sự tạo lập các chức rượu nhất ở các đoạn, các chức này tiếp đó hầu như bị ester hóa hoàn toàn bởi acetic cho ra một “acetate cao su”.

Trái lại, theo Purmerer, acid perbenzoic phản ứng cho ra một khối nhầy màu trắng, đối với bromine nó tỏ ra no:



IV.4. Tác dụng của ozone (O_3):

Phản ứng của ozone với cao su cho ra các peroxide đặc biệt: ozonide; mỗi phân tử O_3 gắn vào một nối đôi. Ta đã nói về các ozonide này ở chương trước đó.

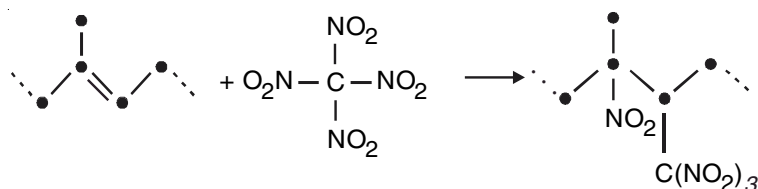
Như vậy để có một phân tử nitrosobenzene gắn mỗi nhóm isoprene, cần phải dùng tới 3 phân tử nitrosobenzene.

Phản ứng cũng xảy ra với o-, m- và p-nitrosotoluene, với ester của acid o-nitrosobenzoic và các baz nitro hóa. Trái lại, phản ứng không xảy ra với nitrosophenol.

V.4. Tác dụng của tetranitromethane:

Tetranitromethane là một chất phản ứng của các nối đôi alken (hay olefin). Với hydrocarbon chưa no, nó cho các hợp chất cộng có thể phân tích dễ dàng. Với dung dịch cao su methylcyclohexan, nó cho ra một sản phẩm cộng hầu như không màu.

Tác dụng của tetranitromethane với cao su theo lý thuyết;



Chất sinh ra này bền, cả đến ở 60 độ chân không. Tùy theo cao su và tùy theo điều kiện chế tạo, tỉ số phân tử tetranitromethane trên nhóm isoprene biến đổi từ 1/4 tới 1/6. Các hợp chất này làm bay màu nước bromine chứng tỏ chúng chưa bão hòa.

VI. Tác dụng của các chất khác

Dù rằng có một số chất khác có thể có khả năng gắn vào cao su qua phản ứng cộng, nhưng ta chỉ có thể đề cập tới một số thí dụ mà thôi.

VI.1. Anhydride sulfurous (Anhydrit sulfuro; sulfur dioxide): SO_2

Anhydride sulfurous hóa hợp với cao su ở dạng dung dịch cho ra một số chất vẫn còn tính đàn hồi hay cứng tùy theo hàm lượng lưu huỳnh; bản chất của dung môi ảnh hưởng rất nhiều tới vận tốc của phản ứng. Xử lý qua một dung dịch kiềm, các dẫn xuất này sẽ trở nên tan được trong nước. Ta cũng có thể có được cao

su sulfonic hóa có phân tử khối cao, tan trong nước bằng cách cho thêm vào dung dịch cao su-ether (d.d. đậm đặc) acid chlorosulfonic.

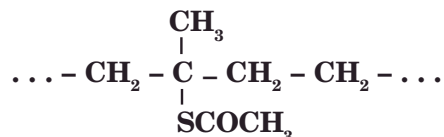
VI.2. Thiocyanogen:

Thực hiện phản ứng ở 0°C không có oxygen và ánh sáng hiện hữu, thiocyanogen phản ứng với cao su ở dạng dung dịch, cho ra một sản phẩm cộng ứng với thành phần:

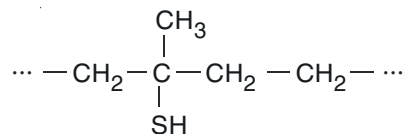


VI.3. Thioacid:

Phản ứng cộng của thioacid xảy ra một cách tương đối dễ dàng. Với acid thioacetic, cần phải chiếu sáng trong nhiều giờ với đèn hơi thủy ngân dung dịch cao su benzene và acid được chứa trong một ống Pyrex kín miệng. Ta có được một chất no, giống như cao su thuần ban đầu. Thioacetate cao su này ứng với:



nếu ta thủy giải trong dung dịch benzene, nó cho ra một chất cứng, có sợi, đó là một mercaptan cao su có thành phần:



VI.4. Acid hypochlorous (axit hypochloro): HOCl

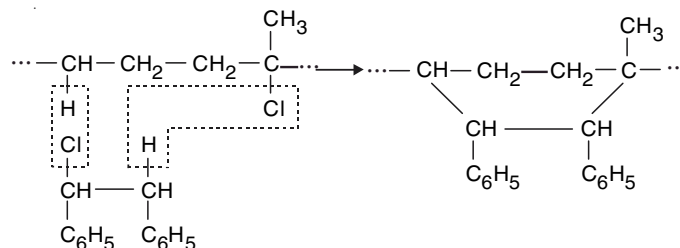
Tác dụng của acid hypochlorous với cao su là đối tượng của những cuộc khảo cứu khá quan trọng.

Cho acid hypochlorous phản ứng với latex, ta sẽ có được một chất bột không tan, màu vàng, ứng với dẫn xuất cộng (C₅H₈ - ClOH)_n chứa tới 29,4% chlorine. Tỷ lệ 29,4% chlorine này ứng với một phân tử HOCl gắn liền vào mỗi nhóm isoprene. Tác dụng của acid hypochlorous với các dung dịch cao su thường cho ra các chất có chứa hơn 29,4% chlorine. Cơ cấu của các hợp chất khác nhau này chưa được nghiên cứu thêm và chưa có một ứng dụng nào trên thực tế.

VI.5. Aldehyde:

Aldehyde có thể phản ứng với cao su cho ra sản phẩm cộng. Chẳng hạn Kirchoff đã chế được một chất bột mà ông gọi là “formolite cao su”: xử lý dung dịch cao su benzene với acid sulfuric đậm đặc, kế đó cho dung dịch formaldehyde 40% vào.

Ta đã biết phenol hay amine có thể gắn vào cao su qua phản ứng Friedel và Crafts như thế nào. Ta cũng có thể ngưng tụ các hydrocarbon phương hương, acid béo, acid chlorine hydride, v.v... Làm việc ở điều kiện đã định rõ, ta cũng có thể gắn các nhóm benzylidene vào cao su: cho chlorobenzyl vào một dung dịch cao su tetrachloro carbon và rót nhanh chloride nhôm ($AlCl_3$) như tương cùng dung môi vào; phản ứng xảy ra dữ dội có acid chlorine hydride thoát ra và cuối cùng ta được một chất vô định hình, giòn, có màu trắng. Dưới tác dụng của chloride nhôm, chlorobenzyl cho ra chlorodibenzyl, chlorodibenzyl phản ứng với cao su chlorine hydride tạo bởi acid chlorine hydride gắn vào cao su; do đó ta sẽ có:



Các nhóm methylene của chất lỏng cuối này còn có thể phản ứng với chlorobenzyl hay chlorodibenzyl cho ra các dẫn xuất khác, nhất là hợp chất có công thức nguyên $(C_{26}H_{26})_n$ ứng với phản ứng của 3 phân tử chlorobenzyl với 1 nhóm isoprene.

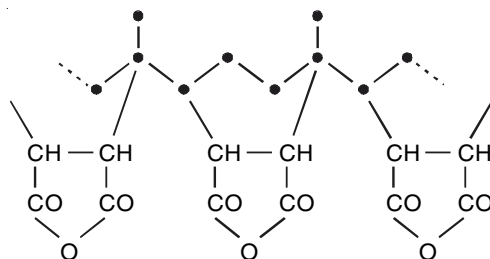
VII. Tác dụng của hợp chất ethylene

Ta đưa tác dụng của hợp chất ethylene vào phần này vì một mặt nó gồm có các đơn phân tử vinylic có thể gắn vào cao su vừa tự polymer hóa cho ra các chuỗi dài ở chung quanh, đến nỗi cơ

cấu có khác biệt nhiều với cơ cấu của nhiều dẫn xuất khác mà ta đã khảo cứu trước đó; mặt khác, phản ứng này thật sự đưa tới được cao su biến đổi mà ngày nay người ta gọi là “cao su ghép” (cao su greffe).

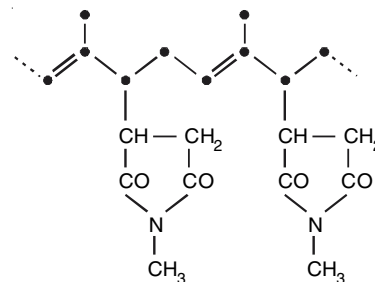
Trước tiên ta khảo sát trường hợp của anhydride maleic và các hợp chất tương tự.

Bacon và Farmer đã chứng minh là nung nóng một dung dịch cao su benzene hay cao su toluene với anhydride maleic có peroxide benzoyl hiện hữu, ta sẽ có được một số chất sợi hay chất nhựa cứng giòn vẫn còn cao su tính, tùy theo tỉ lệ anhydride maleic. Giả thiết là anhydride gắn vào hai nối đôi ở gần nhau của cùng một phân tử cao su:



Hoặc anhydride gắn vào hai nối đôi thuộc hai đoạn xa nhau hơn của cùng một phân tử hoặc gắn vào hai nối đôi thuộc hai phân tử khác nhau, như thế cho ra các vòng phức hợp hơn hay cầu liên phân tử.

Kế đó, Viện Cao su Pháp triển khai phản ứng với nhiều dẫn xuất ethylene khác và cũng đã chứng minh có thể tránh dùng peroxide và chế tạo được chất hòa tan, ở nghiên cứu chủ yếu với N-methyl imide maleic. Trong trường hợp này sự gắn vào không xảy ra ở các nối đôi của cao su mà là ở các nguyên tử carbon α -methylene của nó, như vậy công thức là:



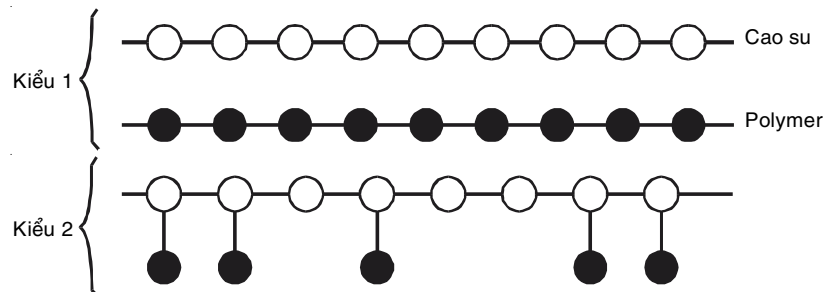
Viện Cao su Pháp cũng cho biết phản ứng có thể thực hiện được ở thể khối, qua việc nhồi cán đơn giản hoặc sự nung nóng có chất xúc tác thích hợp hiện hữu; Rubber-Stichting tiếp đó chứng minh không cần phải dùng chất xúc tác, với điều kiện là nung nóng lên tới 150–200°C trong chân không.

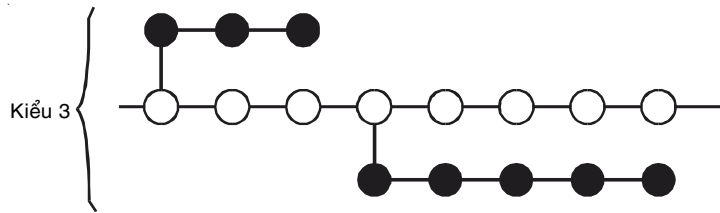
Đương nhiên người ta cũng nghĩ đến các hợp chất ethylene hoạt động khác, nhất là những chất có thể polymer hóa được như là chất đơn phân vinylic. Việc polymer hóa các hợp chất này chỉ đưa tới kết quả thất vọng. Mãi cho tới năm 1941, Viện Cao su Pháp tìm thấy các hợp chất loại này như acrylonitrile, styrolene, ester acrylic, ở điều kiện nào đó có thể gắn các nhóm vào hydrocarbon cao su khi kết hợp với latex. Sự hóa hợp này cũng có thể xảy ra được qua sự nhồi cán, như trường hợp anhydride maleic.

Sự hóa hợp giữa cao su và các hợp chất ethylene hoạt động có vẻ như là một hiện tượng tổng quát, có thể thực hiện loại phản ứng này ở các điều kiện vận dụng theo thường lệ khác nhau, tức là ở dạng dung dịch, ở dạng khối hay dạng nhũ tương.

Từ đó, phản ứng trở thành đối tượng nghiên cứu rất quan trọng đặc biệt nhất là ở các phòng thí nghiệm của “British Rubber Producer's Research Association”. Nhưng ở đây chúng ta chỉ nhận định tổng quát về vấn đề này (ta sẽ nói tiếp ở chương khác).

Theo nguyên tắc, ta cho tác dụng với một chất xúc tác để gây polymer hóa chất đơn phân, đồng thời gắn vào cao su. Như vậy theo điều kiện làm việc có ảnh hưởng tới tốc độ tuần tự polymer hóa và qui trình gắn vào, ta nhận thấy có thể có được 3 loại kiểu sản phẩm như lược đồ sau đây:





Kiểu 1 là một hỗn hợp đơn giản cao su và polymer. Ở kiểu 2, cao su cản trở polymer hóa và chất đơn phân tử gắn vào cao su theo từng phân tử riêng lẻ. Ở loại kiểu 3, phản ứng đưa tới thành lập nhánh bên ngắn hay dài; chính kiểu này mà người ta giả thiết có lợi thật sự nhiều nhất.

Các khảo cứu tường tận như vậy là dựa vào kỹ thuật polymer hóa và dựa vào sự xác định cơ cấu phân tử của những chất tạo thành.

Về điểm thứ nhất, trước khi đưa monomer ít tan trong cao su vào latex thì chỉnh pH đến trị số thích hợp nếu hệ xúc tác dùng có hoạt tính nhạy với amoniac tự do (hay với ion amonium) hoặc phải thực hiện trong môi trường khí trơ nếu trường hợp hệ thống xúc tác sử dụng nhạy với oxygen. Sự hiện diện của cao su có tác dụng làm chậm ít nhiều tới sự polymer hóa của chất đơn phân. Phải tránh dùng dư chất hoạt động bề mặt để chất monomer mới có thể ngấm vào tiểu cầu cao su và như vậy mới phản ứng được với cao su. Với methacrylate, hệ xúc tác được giới thiệu (hoạt tính không bị tác kích bởi amoniac và chỉ tác kích rất ít bởi khí trời) là một hỗn hợp hydroperoxide tertbutyl và tetraethylene pentamine; với styrolene, hệ xúc tác cũng như thế với điều kiện cũng phải cho vào một chất ổn định không ion hóa được. Với acrylonitrile và chlorovinylidene, tăng hoạt hydroperoxide tertbutyl bằng một hệ thống dihydroxyacetone sắt là thích hợp.

Về sự phân giải các chất tạo thành, chủ yếu nó được đưa vào quá trình phân đoạn bằng dung môi giúp tách cao su chưa biến tính ra cao su ghép và polymer tự do. Để phân ly polymer tạo

thành ở ngoài tiểu cầu latex, ta áp dụng phương pháp kem hóa liên tục mới có lợi (lợi dụng sự khác biệt của tỉ trọng và cỡ hạt của các phân tử). Nghiên cứu nhiều đoạn khác nhau và phân tử khối của chúng chúng tỏ các chuỗi ghép (greffées) thường nhất đều có phân tử khối tương đương với phân tử khối mà polymer đã có (nếu nó được tạo thành với tính cách độc lập), phân tử khối của chúng đạt từ 100.000 đến 400.000.

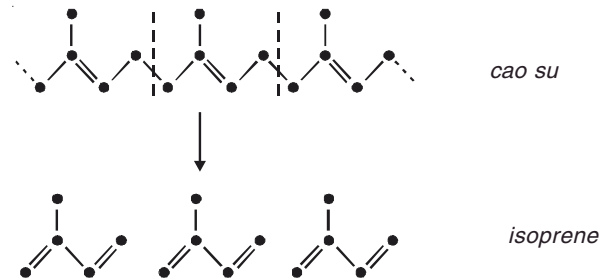
Cao su biến tính (modifié) có được, có vẻ như là nguyên liệu mới có ứng dụng kỹ thuật hữu ích. Ta sẽ nói đến thành phần và đặc tính của cao su biến tính ở một phần đặc biệt khác.

B. PHẢN ỨNG HỦY

Khi cao su chịu một xử lý nào đó, ta nhận thấy độ nhớt dung dịch của nó giảm xuống rất lớn; tức muốn nói có sự phân cắt phân tử dài thành những đoạn ngắn hơn. Do đó người ta gọi có “sự khử polymer hóa” (depolymerisation); thực ra, các phân tử đều là trung tâm của sự oxide hóa và đôi khi của sự đồng phân hóa. Vậy ta có thể gọi là “sự phân hủy”.

I. Tác dụng của nhiệt: (sự chưng khô)

Cao su chịu tác dụng của nhiệt sẽ bắt đầu mềm ra, kể đó biến đổi thành một chất như dầu màu nâu rất nhầy, làm nguội không thể đặc lại được. Có thể nói cao su bị nhiệt phân (vào khoảng 300°C đến 350°C) cho ra isoprene, dipentene và các hydrocarbon có độ sôi cao, nhất là được tạo bởi terpene:



Người ta thừa nhận chuỗi bị phân cắt thành những đoạn nhỏ với sự xuất hiện của các nối đôi. Nhưng các “diene” thành lập như thế đều rất hoạt động và tự hóa hợp với nhau cho ra các hợp chất phức tạp.

Nhiệt phân cao su đã được nhiều nhà khảo cứu thực hiện vào thời kỳ mà con người chuyên tâm xác định cơ cấu của hydrocarbon này. Tuy nhiên, tỉ lệ isoprene ở sản phẩm chưng cất lại là thấp: chẳng hạn 5% theo Bouchardat, 3% theo Harries hay Staudinger. Gần đây, người ta đã tìm được cách tăng năng suất isoprene lên; đạt được trị số từ 50% đến 60% bằng cách cho cao su bị nhiệt phân dưới dạng phần tử nhỏ ở nhiệt độ 700°C đến 800°C, vừa tiếp xúc với một khối kim loại có bề mặt rộng lớn, được tạo bởi mạt đồng hay nickel chẳng hạn, và vừa rút lấy sản phẩm tạo ra được nhờ một luồng khí trơ.

Ta cũng thực hiện nhiệt phân cao su bằng cách cho phản ứng với chloride nhôm hiện diện. Nhiệt phân xảy ra ở nhiệt độ thấp không có isoprene tạo ra. Ta có được các hydrocarbon nhẹ đã bão hòa, có tính chất như xăng và dầu nặng, chủ yếu đã bão hòa. Các sản phẩm này đều giàu hydrocarbon vòng, nhất là dẫn xuất cyclohexan.

Ta cũng biết sự phân tích cao su hydrogen hóa cho ra các sản phẩm hủy tương đối bền, vì chúng không chứa quá một nối đôi. Điều này giải thích vì sao mà con người có ý định chế tạo dầu tron và xăng từ cao su.

II. Tác dụng của oxygen (O₂):

Tác dụng của oxygen trong không khí với cao su là ngẫu nhiên, nó là nguyên nhân của sự thành lập cao su “sol”. Sự phân hủy bởi oxygen được tìm thấy trong mọi tiến trình nghiên cứu cao su và đặc biệt biểu lộ qua nồng độ oxygen cực thấp. Cao su chịu sự “tự oxide hóa” trước tiên qua sự thành lập peroxide mà các hiệu quả phân hủy đều không phù hợp với lượng oxygen ban đầu.

Tác dụng của oxygen còn tham gia vào hiện tượng dẻo hóa và lão hóa, ta sẽ đề cập ở chương khác.

Tổng quát, cao su sống được nhồi cán ở máy cán sẽ mất đi tính đàn hồi của nó và trở nên dẻo (chính cao su hóa dẻo mới có thể cho các hóa chất phụ gia vào được và định hình được). Oxygen phân cắt phân tử cao su gây ra sự dẻo hóa, chứng minh qua thực nghiệm nhồi cán trong môi trường khí trơ, cao su không hóa dẻo. Oxygen còn ảnh hưởng đến hiện tượng chảy nhựa của cao su sống, cao su trở nên dính và nhầy nhóp.

Sau hết, cao su đã lưu hóa bình thường bị giảm dần tính chất cơ lý của nó và trở thành vô dụng; đó là hiện tượng lão hóa. Nguyên nhân của sự lão hóa này là sự tự oxide hóa: chỉ cần 1% oxygen (tính theo trọng khối) gắn vào cao su đủ làm cho nó trở nên vô dụng hoàn toàn. Hiện nay để làm chậm sự lão hóa này, ta sử dụng chất gọi là chất kháng oxygen (antioxygen, antioxidant) mà ta sẽ đề cập ở chương "Oxide hóa và lão hóa cao su thiên nhiên" và chương "Chất phòng lão".

Ghi chú:

Nếu tác dụng của oxygen bình thường biểu hiện qua sự phân hủy phân tử cao su, thì nó có thể đưa tới hiện tượng nghịch đảo, ở điều kiện đặc biệt nào đó, tức là hiện tượng tăng phân tử khối, mà sau đây là vài ví dụ:

- Nếu ta xử lý (ở điều kiện nào đó) latex với quinone, ferricyanide kalium, peroxide benzoyl, ta sẽ có được một sản phẩm có xu hướng tan và nổ trong dung môi thường sử dụng.

- Nếu ta cho dung dịch cao su chịu tác dụng phóng điện, trong khí hydrogen (không có oxygen), ta sẽ thấy có sự tăng độ nhớt và sự giảm độ chưa bão hòa của cao su; dưới tác dụng của tia tử ngoại hay ánh nắng mặt trời, đặc biệt nhất là không có oxygen hiện diện, ta sẽ thấy xu hướng trở nên không tan của cao su trong dung môi.

Hiện nay người ta giải thích (nhất là giải thích của Staudinger) các hiện tượng này qua sự thành lập cầu liên phân tử, nhờ sự khử hydrogen, hoặc nhờ sự thành lập cầu oxygen, hoặc nhờ sự thành lập trực tiếp cầu nối bởi hoạt tính của các nối đôi (xem giả thuyết về sự thành lập cầu liên phân tử).

Thực ra, các cầu liên phân tử này phải được xem như là hiện tượng lưu hóa hơn là polymer hóa theo sát nghĩa từ. Thực tế, sự lưu hóa biểu hiện đúng qua sự chuyển đổi từ tính chất ưu dẻo, ứng với cao su tan được trong dung môi, đến tính chất đàn hồi ưu việt, ứng với cao su không tan.

C. PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA VÀ ĐỒNG HOÀN HÓA (KẾT VÒNG)

Ta biết cao su thiên nhiên, gutta percha và balata⁽¹⁾ có cùng công thức nguyên $(C_5H_8)_n$. Trong lúc đó chúng lại có tính chất khác nhau rõ ràng và người ta đã chứng minh đó là một đồng phân lập thể (đồng phân cis-trans hay đồng phân hình học).

Nhiều phản ứng của cao su cũng cho ra một số sản phẩm có cùng thành phần bách phân, nhưng tính chất lại khác biệt nhau. Đặc tính chủ yếu của những chất này là có sự giảm thấp độ chưa bão hòa đáng kể, so với cao su lúc đầu.

Sự mất độ chưa no (bão hòa) này được qui vào phản ứng “đồng hoàn hóa” làm xuất hiện các nối nội nhờ vào các nối đôi, với sự thành lập vòng nối liền nhau qua chuỗi carbon. Ta gọi những chất như thế là “dẫn xuất đồng hoàn hóa của cao su” hay đơn giản hơn là “cyclo - cao su”; ở một số tài liệu nào đó, ta cũng gặp chữ cao su đồng phân hóa hay đồng phân cao su, nhưng không nên dùng từ biểu thị này vì có thể hiểu lầm với đồng phân chất thiên nhiên của cao su trong đó không có sự đồng hoàn hóa. (không có phản ứng kết vòng).

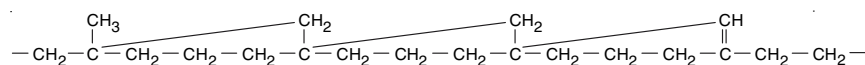
¹ Ta sẽ nói về chất gutta percha và balata trong một chương riêng biệt.

Cao su có xu hướng tự lập vòng rất mạnh và như đã nói, ta thừa nhận có các phản ứng phụ bên cạnh phản ứng chính như phản ứng halogen hóa, hydrogen hóa chẳng hạn.

I. Phản ứng kết vòng bởi nhiệt:

Nếu ta cho cao su tác dụng với nhiệt mà không đi tới phân hủy hoàn toàn, ta sẽ có sự biến đổi về cấu trúc ứng với sự thành lập các sản phẩm vòng.

Nung nóng cao su sống trong khí tro, ta thấy gần ở trên 200°C, nó mềm ra nhưng chưa chịu một biến đổi quan trọng về cấu trúc của nó; đặc biệt độ chưa bão hòa của nó vẫn y nguyên, nhưng độ nhớt của dung dịch hạ thấp theo sự giảm bớt phân tử khối. Ở trên 250°C, ngược lại có sự thay đổi triệt để biểu lộ ra; đa số nối đôi biến mất cho ra một “polycyclo cao su” vẫn còn chứa vào khoảng một nối đôi cho mỗi 4 nhóm isoprene, người ta đưa ra công thức:



Điều kiện tốt nhất để có sự biến đổi là nung nóng chậm một dung dịch cao su ether ở 250°C trong suốt 2 ngày, dưới áp suất.

Sau khi kết tủa bằng rượu, ta sẽ có một chất bột màu trắng hơi vàng không còn giống hoàn toàn như cao su nữa. Các dung dịch của nó được biểu thị đặc tính qua độ nhớt thấp. Phân tử khối của nó vào khoảng 2.200 đến 2.500, định qua phép nghiệm lạnh với dung môi là benzene.

II. Phản ứng kết vòng bởi sự phóng điện:

Cho một dung dịch cao su chịu tác dụng phóng điện ở một điện trường xoay chiều cao áp và không có oxygen hiện diện, ta sẽ thấy có sự biến đổi rất lớn của cao su. Thực hiện với dung dịch cao su tinh khiết và decahydronaphthalene, ta sẽ có một cyclo-

cao su màu hơi vàng, hóa bột được, biểu hiện đặc tính qua sự hạ thấp độ chưa bão hòa, độ nhớt, độ mềm và phân tử khối.

Mặt khác, người ta nhận thấy tác dụng phóng điện dung dịch cao su benzene đưa tới sự polymer hóa một phần, biểu hiện qua sự thành lập “gel”. Phần gel hóa như vậy là được tạo từ một chất bán đàn hồi mà thành phần bách phân tương ứng với thành phần bách phân của isoprene và độ chưa no được tìm thấy là bị hạ thấp đối với độ chưa no của cao su ban đầu.

III. Phản ứng kết vòng bởi hóa chất:

Các hóa chất gây ra kết vòng cao su nói chung là những hợp chất có phản ứng acid hay có khả năng phóng thích acid dưới ảnh hưởng nào đó. Ta có thể phân thành 3 nhóm chất đã được nghiên cứu tới:

- Acid sulfuric và tổng quát hơn, các hợp chất vô cơ hay hữu cơ có công thức $R - SO_2 - X$, trong đó R là một gốc hữu cơ hay một nhóm hydroxyl và X là chlorine hay một nhóm hydroxyl khác; như acid chlorosulfonic, chlorosulfonyl, acid p-toluene sulfonic;

- Các halogenide của vài kim loại nào đó và dẫn xuất của chúng, nhất là acid chlorostannous và acid chlorostannic;

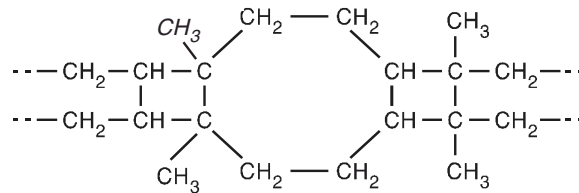
- Các hợp chất khác, như phenol (theo Fisher, phenol kết hợp như là một chất xúc tác, vì sau phản ứng ta có thể thu hồi trọn vẹn) ở trong acid, acid haloacetic, vài dẫn xuất halogen của bohr (B) hay của phosphor (P)...

Cao su kết vòng được chế tạo từ những hợp chất kể trên đã có những ứng dụng hữu ích về công nghiệp; chẳng hạn như các chất phản ứng của nhóm 1 đã đưa tới chế tạo “thermoprene”, nhóm thứ hai đưa tới có được chất nhựa “pliolite” và “plioform”.

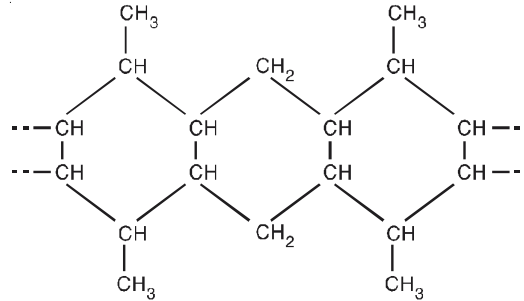
Về cơ cấu hóa học của các dẫn xuất này, người ta đưa ra nhiều giả thuyết.

Trước tiên giả thiết là hai đại phân tử lân cận tự bão hòa lẫn

nhau, luân phiên tạo thành các vòng có 8 nguyên tử carbon:



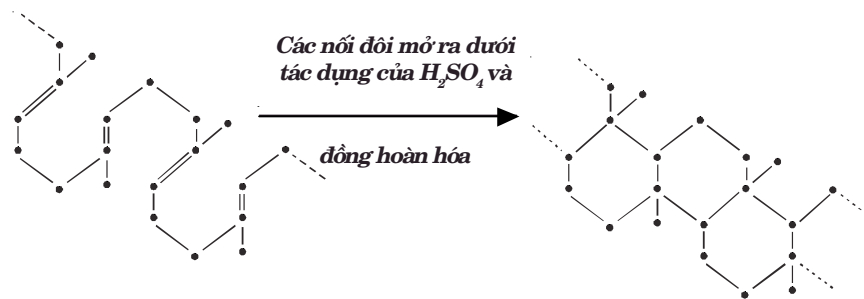
Người ta cũng đưa ra công thức khác với vòng hexacarbon do hai đại phân tử lân cận tự bão hòa lẫn nhau:



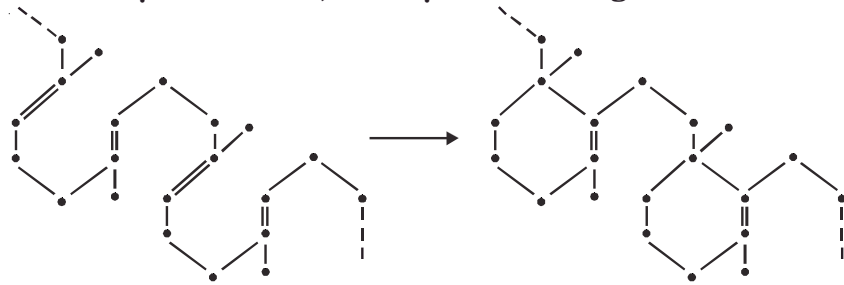
Hoặc vòng 6 nguyên tử carbon do một đại phân tử tự bão hòa:



(hay còn biểu thị là)



Nhưng người ta nhận thấy sự mất độ chưa no tổng quát chỉ vào khoảng 50% đến 60%. Nghiên cứu cơ chế phản ứng, người ta đưa ra lược đồ như sau, mất một nối đôi trong hai nối đôi:

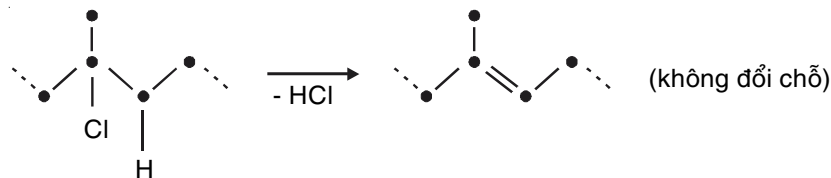


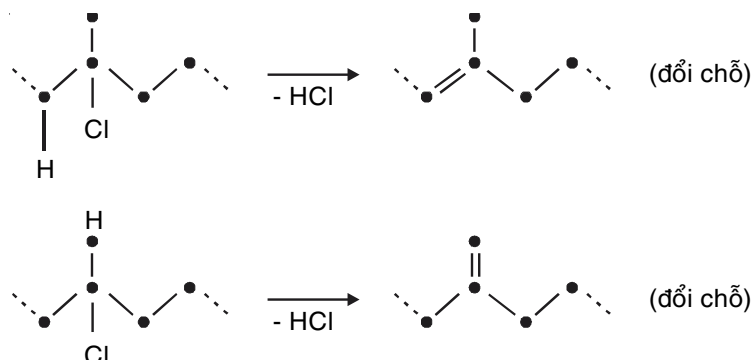
Thực ra, cơ cấu có lẽ còn phức tạp hơn nữa, vài đoạn phân tử đó tương ứng với một trong hai lược đồ này, trong lúc một số nhóm isoprene khác vẫn không đổi.

IV. Phản ứng của các dẫn xuất hydrohalogen hóa:

IV.1. Đồng phân hóa bởi tác dụng của baz:

Nung nóng cao su chlorine hydride với baz hữu cơ như aniline, pyridine hay piperidine, trước tiên người ta nhận thấy một phần acid chlorine hydride bị thải trừ. Tiếp đó người ta chứng minh nung nóng cao su chlorine hydride ở 125 – 145^oC với pyridine hay piperidine khan nước, sự thoát hơi hydracid có thể là hoàn toàn. Ở điều kiện này, sự thải trừ acid chlorine hydride không cho ra lại cao su ban đầu, mà cho ra một hydrocarbon mới, mềm hơn và ít đàn hồi hơn, Harries gọi chất chưa bão hòa này là “ α -iso cao su”. Qua nghiên cứu khử ozone α -iso cao su, Harries chứng minh sự khử chlorine hydride có thể xảy ra theo 3 cách khác nhau, không có sự đổi chỗ hay có sự đổi chỗ của các nối đôi, đối với vị trí của nối đôi cao su chưa xử lý:





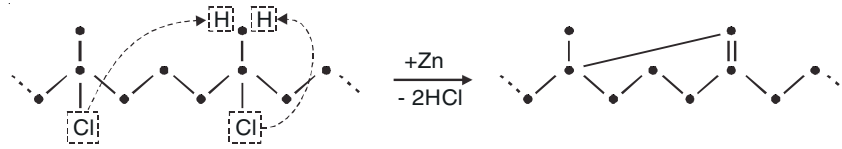
Do tính chưa no của α -iso cao su, ta lưu hóa được với lưu huỳnh ngoài tính có thể gắn lấy ozone, ở trường hợp này, sản phẩm lưu hóa có được chỉ có tính bền dai cực thấp. Cũng bởi đặc tính chưa no, ta có thể gắn bromine vào α -iso cao su trong chloroform, cho ra các dẫn xuất cộng không bền. Sau hết, acid chlorine hydride có thể tự gắn vào trở lại. Cao su chlorine hydride tạo ra lại như thế, nung nóng với pyridine trong suốt 4 giờ dưới áp suất, cũng mất acid chlorine hydride của nó cho ra một khối mềm dẻo, màu tím sậm, tan nhiều trong benzene; nhưng với rượu cho kết tủa không hoàn toàn. Chất này được Lichtenberg gọi là “ β -iso cao su”, vẫn còn có độ chưa no vì qua thủy giải, nó cho ra ozonide, và dưới tác dụng của bromine, acid chlorine hydride hay acid nitric, nó tự biến thể thành chất đặc chưa rõ được. β -iso cao su được biết tới ít hơn đồng phân α nhiều, bởi khó khăn chính về tinh khiết hóa.

IV.2. Đồng hoàn hóa bởi tác dụng của bột kẽm:

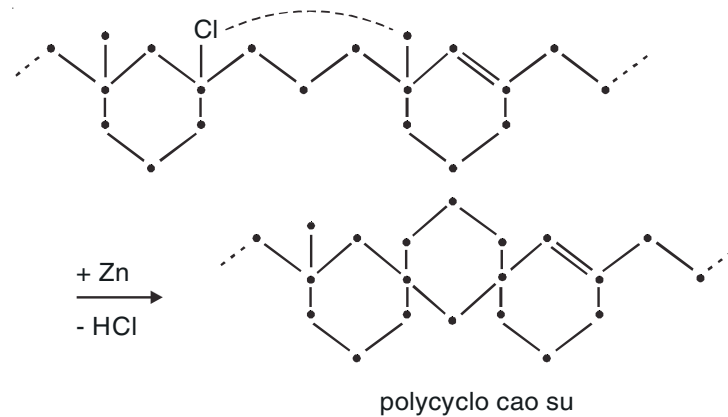
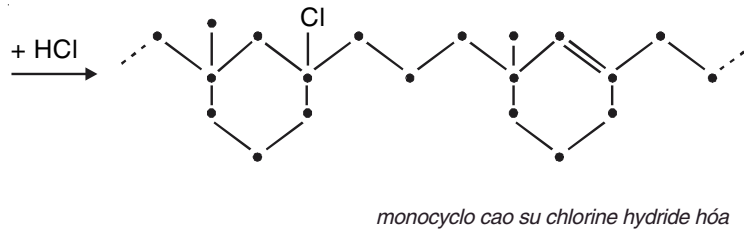
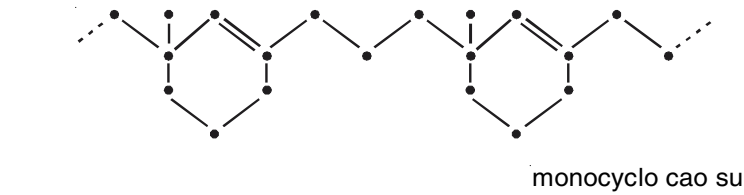
Khi cho một dẫn xuất hydrohalogen hóa của cao su chịu tác dụng với bột kẽm (Zn), nó sẽ mất đi halogen của nó để biến đổi thành một sản phẩm vòng trong đó có xuất hiện trở lại một số nối đôi.

Chính Staudinger và đồng sự đã nghiên cứu phản ứng này nhiều nhất. Họ chứng minh xử lý cao su chlorine hydride hóa với bột kẽm trong toluene sôi, suốt nhiều ngày, sẽ có được một “cyclo cao su” có thể kết tủa được bằng rượu. Chất đồng phân này được gọi là “monocyclo cao su” có độ chưa no kém hơn độ chưa no của cao su là phân nửa.

Thực hiện phản ứng với bột kẽm, giải phóng khí hydrogen chloride ta sẽ có được “polycyclo cao su” vẫn còn có độ chưa bão hòa, ứng với một nối đôi cho 4 nhóm isoprene:



đưa tới công thức:



Chú ý là cấu trúc cuối này (polycyclo cao su) giống y như cấu trúc mà ta đã nói tới ở trường hợp sự kết vòng bởi nhiệt.

- Phụ chú: Tác dụng của baz với cao su chlorine hóa.

Tác dụng của các baz hữu cơ như pyridine hay piperidine với dung dịch cao su chlorine hóa cũng gây ra biến đổi cao su chlorine hóa tựa như trường hợp cao su chlorine hydride hóa, có đi kèm theo sự giảm bớt hàm lượng chlorine, gel hóa dung dịch và thay đổi lý tính.

Người ta chưa cho cơ cấu của các dẫn xuất có được như thế. Tuy nhiên, sự thải trừ halogen cũng không nhiều như trường hợp của cao su chlorine hydride hóa và dựa vào công thức cao su chlorine hóa đã đưa ra trước đó, giai đoạn khử chlorine hydride có thể là theo lược đồ sau:

