

## CHƯƠNG XIV

# CHẤT PHÒNG LÃO CHO CAO SU LƯU HÓA

### A. ĐỊNH NGHĨA:

Chất phòng lão còn gọi là chất kháng lão có chức năng cản trở hay giảm tối thiểu sự hư hỏng của cao su lưu hóa.

Sự hư hỏng thể hiện qua sự biến đổi giảm mất các đặc tính ban đầu, thường đưa đến hiện tượng “chảy nhão”.

### B. PHÂN BIỆT:

Theo các yếu tố gây hư hỏng cao su, chất phòng lão được chia thành 3 nhóm chính:

#### *I. Kháng oxygen:*

Kháng lại oxy hóa cao su ở các điều kiện tồn trữ và sử dụng khi không tiếp xúc trực tiếp với nắng.

Trì hoãn sự biến đổi giảm mất đặc tính toàn khối đã đạt tốt và hiện tượng chảy nhão của cao su đã lưu hóa.

#### *II. Kháng kim loại Cu và Mn:*

Kháng lại tác dụng xúc tác quá trình oxy hóa phân hủy cao su của đồng (Cu) hay mangan (Mn).

Cản trở sự biến mất nhanh các đặc tính toàn khối đã đạt được tốt và chảy nhão nhanh của cao su lưu hóa.

### ***III. Kháng quang hủy và ozone:***

Kháng oxy hóa hay ozone hóa cao su ở các điều kiện tiếp xúc ánh nắng mặt trời hay không khí liên tục.

Cản trở hiện tượng chảy nhão, hóa cứng hay xuất hiện các đường rạn nứt ở bề mặt cao su.

Phân biệt các đường rạn nứt xuất hiện:

- Hỗn loạn: do ánh nắng tác dụng.
- Song song với nhau: do ozone tác dụng.
- Hỗn loạn + song song: ánh nắng + O<sub>3</sub>.

Để kháng quang hủy và ozone có thể áp dụng một trong hai cách:

- Phòng kháng hóa học: sử dụng chất phòng lão chuyên biệt tạo ra phản ứng hóa học.
- Phòng kháng vật lý: sử dụng các loại sáp tạo ra một lớp váng mỏng, cô lập cao su với khí trời.

### ***C. SỰ PHÒNG KHÁNG PHỐI HỢP:***

Tùy theo yêu cầu sản phẩm cao su chế biến mà cần thiết phải có sự phòng lão thích hợp, thường là phối hợp để hiệu quả đạt tối ưu. Chẳng hạn, mặt hàng vỏ xe (lốp) vận tải là sản phẩm tiêu dùng ngoài trời chịu những điều kiện đặc biệt, hỗn hợp cao su mặt ngoài có sự phòng lão tối hảo nhất là có đầy đủ các yếu tố sau đây:

#### ***I. Kháng oxygen:*** có đặc tính:

- Kháng lão hóa ở điều kiện bình thường.
- Kháng nhiệt lão hóa: nhiệt ngoại phát sinh do sự cọ xát với mặt đường và nhiệt nội phát sinh giữa các phân tử cao su cọ xát với nhau liên tục qua trọng tải nén ép.
- Kháng sự rạn nứt (ở hông) do sự uốn gấp tái diễn liên tục qua trọng tải nén ép.
- Kháng oxygen đặc biệt: tái lập các cầu nối giữa các phân tử cao su bị đứt trong quá trình hư hỏng do sự oxy hóa.

**II. Kháng Cu và Mn:** vô hiệu hóa tác dụng xúc tác oxy hóa của chúng khi sử dụng chất độn kinh tế có tính chịu mài mòn cho cao su: tinh đất đỏ, sét kaolin cực mịn.

**III. Kháng quang hủy và ozone** theo lối phòng kháng vật lý.  
Đó là nguyên nhân mà trên thị trường có nhiều sản phẩm thương mại là hỗn hợp các chất phòng lão.

#### **D. NHỮNG CHẤT PHÒNG LÃO SỬ DỤNG PHỔ BIẾN:**

##### **1. PHENYL- $\beta$ -NAPHTHYLAMINE**

###### **1.1. Tên thương mại**

PERMANAX: Rhône Poulenc

ANTIOXYGÈNE: E.I Du Pont de Nemours

AGE RITE POWDER: R.T. Vanderbilt

STD: Benson Process Dnuineering

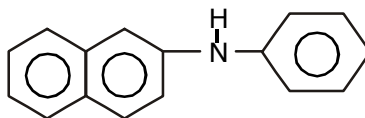
ANTIOXYDANT PBN: Monsanto Chemical

VULKANOX PBN: Bayer

ANTIOXYDANT D hay ANTAGE D: Kawaguchi Chem. Ind

ANTIOXYDANT D hay NOCRAC D: Ouchi Shinko Chem. Ind. v.v...

###### **1.2. Công thức**



###### **1.3. Tính chất**

Dạng bột hay vảy cá màu xám hồng hay xám nhạt (nguyên thủy là màu trắng đổi màu khi gặp ánh sáng và không khí). Không tan trong nước, tan vừa phải trong xăng và cồn. Dễ tan trong chloroform, benzene, acetone và carbon disulfide. Các sản phẩm thương mại hơi khác biệt nhau về tỉ trọng ( $d$ : 1,18 – 1,24) và nhiệt nóng chảy ( $T^{\circ}_{nc}$ : 102 – 106°C).

#### ***1.4. Tác dụng***

Thuộc nhóm amine, có tác dụng phòng lão cho sản phẩm cao su lưu hóa chế biến từ cao su, latex thiên nhiên hay tổng hợp. Có hiệu quả kháng oxygen:

- a. Ở điều kiện bình thường: kháng lão hóa tự nhiên rất tốt.
- b. Ở điều kiện tiếp xúc nhiệt nóng: kháng nhiệt lão hóa rất tốt.
- c. Ở điều kiện động: trì hoãn nứt rạn (do sự uốn gập tái diễn liên tục) rất tốt.

Tuy nhiên không có hiệu quả kháng đồng, kháng quang hủy và kháng O<sub>3</sub>.

#### ***1.5. Đặc tính trong hỗn hợp cao su latex***

– Ở hỗn hợp sống. Lưu ý không có chức năng phòng lão lại tăng tốc độ lão hóa cao su sống. Cần thiết nhồi cán hỗn luyện thật kỹ, hoặc tán nghiền với nước thật mịn để có độ phân tán tốt trong cao su hay latex.

– Ở hỗn hợp lưu hóa:

+ Tăng hoạt nhẹ cho chất gia tốc lưu hóa DOTG ở các hỗn hợp cao su không phải là cao su thiên nhiên, như cao su butadiene–styrene và polychloroprene.

+ Trì hoãn lưu hóa rất ít trong hỗn hợp cao su polychloroprene.

+ Gây biến đổi màu sắc của các hỗn hợp màu trắng hay màu nhạt và hóa nâu sản phẩm phơi ra ánh nắng. Do đó thích hợp cho phòng lão các sản phẩm màu đen và sậm màu. Trường hợp sản phẩm màu tươi sử dụng nơi bóng mát cần có hàm lượng thấp.

+ Lượng dùng cao hơn giới hạn tối đa, thậm trọng hiện tượng di chuyển ra mặt ngoài sản phẩm.

+ Đối với các phẩm phải tiếp xúc với ánh nắng mặt trời như vỏ xe (lốp), ống nước hay trong chế biến có nguồn truyền nhiễm độc như chất độn vô cơ rẻ tiền (bột đất, CaCO<sub>3</sub>, chỉ sợi, v.v...) cần phối hợp với chất phòng lão có hiệu quả kháng quang hủy hay

kháng đồng, hay phối hợp với cả hai.

+ Sự thay đổi màu của PBN không ảnh hưởng hiệu quả tác dụng.

**1.6. Lượng dùng:** 0,5 – 2% đối với trọng lượng cao su khô hay 0,25 – 1% phối hợp với chất phòng lão khác.

### **1.7. Ứng dụng**

Chế biến các mặt hàng cơ bản là cao su có tính chịu nhiệt, chịu các điều kiện về động lực: phụ tùng cao su kỹ thuật cho các loại máy, dây courroie, dây điện, vỏ xe (lốp) các loại, ruột xe (săm), nòng ruột cao su (boyau), v.v...

### **1.8. Chất có hiệu quả tương tự**

+ Phenyl- $\alpha$ -naphthylamine (NEOZONE A PELLETS: Du Pont de Nemours) – ANTIOXYGENE: Saint Denis – ANTIOXYDANT PAN: Bayer – ANTIOXYDANT PA hay NOCRAC PA: Ouchi Shinko – ANTIOXYDANT A hay ANTAGE A (nhựa): Kawaguchi – ANTIOXYDANT C hay ANTAGE C (bột, Kawaguchi v.v...) Tan trong cao su và nhiệt nóng chảy khoảng 50°C, do đó có thể sử dụng lượng cao hơn đến 4% cho trường hợp thật đặc biệt.

+ Polymer 2,2,4-trimethyl dihydroquinoline (PERMANAX 45 Rhône Poulenc, FLEXTOL B, ANTIOXYDANT PA: Saint Denis, NONOX B Imperial Chem. Ind. v.v...): các sản phẩm thương mại khác biệt nhau về độ đa phân hóa có ảnh hưởng tới tính chất và tác dụng thuộc nhóm hóa học cetone-amine.

+ Chất phản ứng giữa acetone và diphenylamine (ANTIOXYGENE PCL: Saint Denis, SANTOFLEX DPA: Monsanto: B.L.E 25 AMINOX: Naugatuck, AGERITE SUPERFLEA: R.T. Vanderbilt, v.v...): các sản phẩm thương mại khác biệt nhau về điều kiện phản ứng hóa học. Thuộc nhóm cetone-amine.

+ Aldol naphthylamine thuộc nhóm aldehyde-amine, kháng O<sub>2</sub> rất tốt, nhất là nhiệt lão hóa. Tuy nhiên không có hiệu quả

kháng nứt rạn do sự uốn gập tái diễn liên tục. Do sử dụng phổ cập không có hiệu quả kháng tác nhân gây hư hỏng khác và cũng hóa nâu sản phẩm ra ánh nắng nên tạm xếp vào nhóm tương tự. Phẩm thương mại có 2 dạng. Dạng nhựa cây dễ phân hóa trong cao su khô (AGERITE RESIN: Vanderbilt, ANTIOXYDANT AN: Bayer, ANTIOXYDANT A hay ANTAGE A: Kawaguchi, ANTIOXYGENE RES: Saint Denis, v.v...) Dạng bột thích hợp cho latex: ANTIOXIDANT AP: Bayer – ANTIOXYDANT C hay ANTAGE C: Kawaguchi, ANTIOXYGENE INC (T<sup>0</sup>nc thấp) ANTIOXYGENE RA (T<sup>0</sup>nc cao), Saint Denis, v.v...)

## ***2. PHENYL CYCLOHEXYL-P-PHENYLENEDIAMINE***

### ***2.1 Tên thương mại:***

FLEXZONE 6H: Naugatuck Chem. thuộc U.S. Rubber Cty

ANTIOXYDANT 4010: Bayer

ANTIOXIDANT 810 hay NOCRAN 811: Ouchi Shinko Chem. Ind. v.v....

### ***2.2 Công thức:***



### ***2.3 Tính chất:***

Bột màu xám trắng hay xám tím, sậm màu khi gặp không khí và ánh sáng. d:1,29. T<sup>0</sup>nc: 110–115°C. Không tan trong nước. Tan ít trong xăng. Tan trong benzene, ethanol, acetone, tetrachloro carbon, methyl chloride, ethyl acetate, ethyl chloride.

### ***2.4 Tác dụng:***

Phòng lão cho sản phẩm cao su lưu hóa chế biến từ cao su, latex thiên nhiên hay tổng hợp, có hiệu quả:

### 1. Kháng oxygen:

- a. – Ở điều kiện bình thường: kháng lão hóa tự nhiên tốt.
- b. – Ở điều kiện tiếp xúc nhiệt nóng: kháng nhiệt lão tốt.
- c. – Ở điều kiện động: giảm nứt rạn (do sự uốn gập tái diễn liên tục) tốt.

### 2. Kháng Cu và Mn: tốt.

### 3. Kháng ozone rất tốt.

Hiệu quả kháng oxygen so với phenyl- $\beta$ -naphthylamine kém hơn nhưng có đặc tính kháng đồng và ozone nên rất thường sử dụng phối hợp với PBN để bổ chỉnh tác dụng và phòng lão hoàn hảo hơn.

Trường hợp kháng ánh nắng + ozone hoàn hảo nhất, nên sử dụng phối hợp với chất sáp (như sáp paraffin chẳng hạn) để tạo lớp váng mỏng cô lập cao su và khí trời qua sự di chuyển của sáp ra mặt ngoài.

Đặc tính của hỗn hợp cao su latex:

– Ở hỗn hợp sống: Độ khuếch tán trong cao su tốt, nhưng cũng cần thực hiện nhồi cán kỹ và tán nghiền thật mịn với nước cho trường hợp latex. Không có tác dụng phòng kháng lão cho cao su sống như trường hợp PBN hay PAN.

– Ở hỗn hợp lưu hóa, có tác dụng: Tăng hoạt lưu hóa gây cứng sản phẩm rất nhẹ. Chủ yếu không bị di chuyển ra mặt ngoài sản phẩm và không biến đổi màu sản phẩm khi tiếp xúc với vật khác và không ra nắng lâu. Hỗn hợp có chất phòng lão này tránh tiếp xúc với các chất oxy hóa nhanh hay dung dịch chứa muối sắt gây lem bẩn màu xanh dương.

Do có hiệu quả kháng đồng, thích hợp dùng cho hỗn hợp độn với chất vô cơ rẻ tiền nhiễm kim loại độc Cu, Mn (bột đất  $\text{CaCO}_3$ , v.v...)

Lượng dùng: 0,5 – 2% đối với trọng lượng cao su hay 0,25 – 1% khi phối hợp với chất phòng lão khác.

**2.5. Ứng dụng:** Phối hợp với chất phòng lão khác nhất là

PBN, PAN cho chế biến mặt hàng chịu nhiệt + chịu các điều kiện bất lợi về cơ tính như lốp (vô) xe, dây courroie, phụ tùng cao su kỹ thuật các loại máy v.v...

### **2.6. Chất có hiệu quả tương tự:**

- Diphenyl-p-phenylene diamine (T.Z.F: Naugatuck - AGERITE DPPN: R.T Vanderbilt - v.v...)

- N - isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine (FLEXZONE 3 C Naugatuck v.v...)

- N-phenyl-N'-(1, 3-dimethyl butyl)-p-phenylene diamine (FLEXZONE 7L: Naugatuck v.v...)

### **3. DINAPHTHYL - P - PHENYLENE DIAMINE: DNPĐ**

#### **3.1. Tên thương mại:**

SANTOWHITE KI: Monsanto Chem.

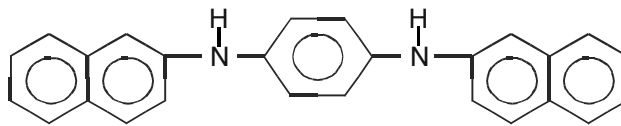
AGERITE WHITE: R.T Vanderbilt

ANTIOXYDANT DPN: Bayer

ANTIOXYDANT WHITE hay NOCRAC WHITE: Ouchi Shinko Chem. Ind.

v.v...

#### **3.2. Công thức:**



#### **3.3. Tính chất:**

Bột màu xám nhạt hay xám nâu nhạt, gặp không khí sậm màu. Tỷ trọng d: 1,25. T<sup>0</sup><sub>nc</sub>: 220 - 225°C. Không tan trong nước, tetrachloro carbon, xăng. Tan ít trong cồn, ethyl acetate, methylene chloride, benzene. Tan trong acetone.



**3.4. Tác dụng:** Phòng lão cho sản phẩm cao su lưu hóa chế biến từ cao su, latex (thiên nhiên, tổng hợp) có hiệu quả:

**1. Kháng oxygen:**

- a. Ở điều kiện bình thường: kháng lão tự nhiên khá tốt.
- b. Ở điều kiện tiếp xúc nóng: kháng nhiệt tốt.

**2. Kháng Cu và Mn: rất tốt**

Hiệu quả kháng oxygen so với diphenyl-p-phenylenediamine tương đương nhưng hơi kém hơn phenyl naphthylamine, do đó có thể phối hợp sử dụng để tác dụng phòng lão, được bổ chỉnh qua hiệu quả kháng đồng mạnh, kết quả đạt tối đa về chịu nhiệt và lão hóa.

Chủ yếu là chất phòng lão, không ảnh hưởng đến màu sắc sản phẩm tiêu dùng nơi bóng mát thích hợp cho chế biến hỗn hợp màu trắng và màu tươi, do đó một số phẩm thương mại có chữ "trắng" (White). Trong trường hợp này phối hợp với chất kháng oxygen đặc biệt 2-mercaptobenzimidazole (hay muối kềm của chất này), tác dụng phòng lão tối đa.

*Lưu ý:* không sử dụng cho chế biến mặt hàng tiếp xúc với thực phẩm.

**3.5. Lượng dùng:** tương tự phenyl cyclohexyl-p-phenylenediamine.

**3.6. Chất có hiệu quả tương tự:**

- N-phenyl-N-(p-toluene sulfonyl)-p-phenylene diamine (ARANOX: Naugutuck,...)

**4. 2,6-DITERTBUTYL-4-METHYL PHENOL (2,6- ditertbutyl-p-cresol; 2,6-Ditertbutyl-p-hydroxytoluene)**

**4.1. Tên thương mại:**

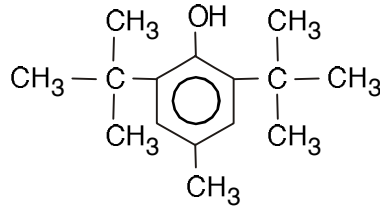
IONOL: Shell Chem.

AMOCO 533 ANTIOXIDANT: Amoco

TENEMENE 3: Eastman

v.v....

#### 4.2. Công thức:



#### 4.3. Tính chất:

Dạng tinh thể hay vảy màu trắng hơi có mùi phenol.  $d: 1,04$ .  
 $T^{\circ}_{nc}: 69 - 75^{\circ}\text{C}$ . Thuộc nhóm hợp chất phương hương hydroxyl.

#### 4.4. Tác dụng:

Phòng lão cao su (thiên nhiên và butadiene–styrene) có hiệu quả kháng oxygen ở điều kiện bình thường và nhiệt lão hóa tốt.

– Chủ yếu thường dùng phòng lão cao su sống (crêpe, tờ). Đây là điểm khác biệt lớn so với đa số các chất phòng lão sử dụng cho cao su lưu hóa có khuynh hướng xúc tác lão hóa cao su sống.

– Đối với sản phẩm lưu hóa chế biến từ cao su hay latex cũng có tác dụng phòng lão nhưng kém hơn phenyl- $\beta$ -naphthylamine. Nhưng đặc biệt không biến đổi màu sắc sản phẩm dưới ảnh hưởng của ánh nắng mặt trời. Do đó thích hợp cho chế biến sản phẩm màu trắng hay màu tươi. Trường hợp cần đạt kết quả tối đa nên phối hợp với chất kháng oxygen đặc biệt mercaptobenzimidazole.

**4.5. Lượng dùng:** 0,5 – 4% đối với trọng lượng cao su khô.

#### 4.6. Chất có hiệu quả tương tự:

– Ditertbutyl hydroquinone (SANTOVAR O: Monsanto Chem. Cty, v.v...)

– Ditertamyl hydroquinone (SANTOVAR A: Monsanto, v.v...)  
ANTIOXYDANT DAH hay ANTAGE DAH: Kawaguchi Chem. Ind.

## **5. MERCAPTOBENZIMIDAZOLE: MB**

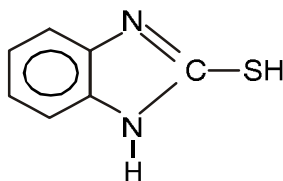
### **5.1. Tên thương mại:**

ANTIOXYGENE MB: Saint Denis

PERMANAX 21: Rhône Poulenc

ANTIOXYDANT MB hay ANTAGE MB: Kawaguchi. Ind. v.v...

### **5.2. Công thức:**



**5.3. Tính chất:** Bột màu trắng hay trắng hơi xám, không mùi, vị đắng. Tỷ trọng d: 1,42, T<sup>0</sup><sub>nc</sub>: 280 – 300°C vừa bị nhiệt phân. Không tan trong nước và chloroform. Tan ít trong xăng và benzene. Tan khá trong cồn.

**5.4. Tác dụng:** Trong chế biến sản phẩm tiêu dùng từ cao su khô hay latex, mercaptobenzimidazole có 4 tác dụng:

1. Chủ yếu phòng lão cho cao su lưu hóa có hiệu quả kháng oxygen đặc biệt (antioxidant “désactiveur”) và kháng đồng (Cu).

2. Trì hoãn mạnh chất xúc tiến lưu hóa cực nhanh nhóm dithiocarbamate.

3. Xúc tiến lưu hóa cao su tổng hợp polychloroprene.

4. Nhiệt đông đặc latex ở 80 – 170°C, nhất là ở latex ổn định hóa với NH<sub>3</sub>.

– Khác với đa số chất phòng lão kháng oxygen khác có năng lực trì hoãn sự hấp thụ oxygen của cao su lưu hóa, MB có năng lực kỳ diệu là tái lập các cầu nối giữa các phân tử cao su bị đứt trong vòng lão hóa. Đó là nguyên nhân thường dùng phối hợp với các chất phòng lão khác để hiệu quả đạt tối đa, nhất là sự kháng nhiệt và kháng Cu, Mn.

– Tác dụng trì hoãn chất gia tốc nhóm dithiocarbamate có ích cho cao su sống, giảm được nguy hiểm lưu hóa sớm hỗn hợp cán luyện, vừa có đặc tính kháng lão về sau.

– So với các chất thụ nhiệt đông đặc latex khác, MB có ưu điểm là có thể dùng cho các hỗn hợp latex độ khá cao, hỗn hợp latex (cùng có hóa chất khác) đủ ổn định suốt thời gian khá lâu và không cần phải loại trừ chất thụ nhiệt sau khi đông đặc, khi đó có cả chức năng phòng lão.

– Chất phụ trợ: Mọi hoạt tính của MB đều cần có ZnO phụ trợ.

– Đặc tính của hỗn hợp cao su latex:

● Ở hỗn hợp sống: MB phân tán rất tốt do hòa tan được trong cao su. Trường hợp latex, cần tán nghiền với nước để đạt độ mịn như mọi hóa chất khác. Lưu ý: MB có tính acid yếu, do đó cần dùng chất ổn định tốt cho hỗn hợp latex có MB.

● Ở hỗn hợp lưu hóa: MB tăng hoạt các chất gia tốc lưu hóa baz (DPG), trì hoãn nhẹ chất gia tốc acid (MBT v.v...) và không có tác dụng với chất gia tốc trung tính nhóm thiuram (riêng dithiocarbamate lại có tính trì hoãn).

Do có nhiều tác dụng với cao su và chất khác, ta nên lợi dụng triệt để nhằm có sự phòng kháng tốt tối đa, đặc biệt là tính kháng nhiệt, nhất là hỗn hợp cao su hay latex lưu hóa với chất “thiuram polysulfur” không dùng lưu huỳnh, phối hợp với chất phòng lão kháng nhiệt khác.

Bởi tính không ảnh hưởng màu sắc sản phẩm kể cả phơi ra ánh nắng, đặc biệt thích hợp cho phòng lão các sản phẩm màu trắng hay màu tươi, cũng như tính kháng Cu, Mn được chất vô cơ rẻ tiền nhiễm kim loại độc này như: bột đất, sét kaolin, v.v...

Đối với sản phẩm cao su trong suốt, cần hạ thấp lượng dùng 0,5% đối với trọng lượng cao su khô, để tránh gây đục sản phẩm.

### 5.5. Lượng dùng:

– Dùng như chất phòng lão chính:

Kháng O<sub>2</sub> đặc biệt: 0,5 – 3%

Kháng Cu, Mn: 0,5 – 2%

– Dùng như chất phòng lão phụ trợ: 50 – 100% đối với lượng chất phòng lão chính.

– Dùng như chất trì hoãn tác dụng của chất gia tốc nhóm dithiocarbamate 0,5 – 1,5%.

– Dùng trong latex (có tác dụng thụ nhiệt đông latex): 0,5 – 1,5%

### 5.6. Chất có hiệu quả tương tự:

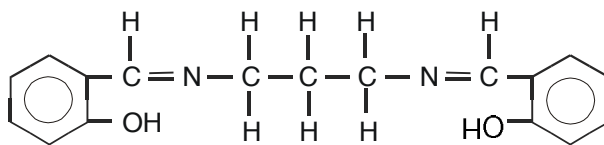
– Muối kẽm Mercaptobenzimidazole (PERMANX Z 21: Rhône Poulenc, ANTIOXYGENE MBTZ: Saint Denis, v.v...) ít ảnh hưởng tới chất xúc tiến lưu hóa khác và độ ổn định latex kém hơn MB...

## 6. DISALICYLAL PROPYLENE DIAMINE-1,3 (*N, N'*-disalicyliden - 1,3 - diamine propan).

### 6.1 Tên thương mại:

COPPER INHIBITOR (50,65 X. 812-L): E.I. du Pont de Nemours v.v...).

– Công thức:



### 6.2 Tính chất:

Chất lỏng, màu hổ phách, mùi đặc trưng. d: 1,03. Tránh tiếp xúc với da.

### **6.3. Tác dụng:**

Phòng lão chuyên kháng đồng (Cu) và mangan (Mn) tức là kháng lại tác dụng xúc tác oxy hóa cao su của các kim loại này cho cao su thiên nhiên, cao su butadiene–styrene và polychloroprene, không có hiệu quả kháng oxygen, ánh nắng và ozone.

Đồng hay mangan ở dạng hại nhất cho cao su là stearate đồng (oxide đồng + acid stearic), resinate đồng. Kế đến là sulfate, chloride, acetate, sulfide đồng. Các muối đồng còn hại hơn nữa khi có chất dầu hay chất khuếch tán hóa giúp chúng dễ khuếch tán trong cao su. Nguồn truyền Cu, Mn vào cao su chủ yếu là những chất độn vô cơ rẻ tiền như: sét kaolin, bột đất các loại,  $\text{CaCO}_3$  và loại chỉ sợi, v.v... hoặc hóa chất có hàm lượng Cu hay Mn cao, hoặc cao su tiếp xúc trực tiếp với đồng. Đó là nguyên nhân các dụng cụ, thiết bị sản xuất mặt hàng cao su không thể bằng đồng và hỗn hợp chủ cao su tinh đất sớm bị chảy nhão.

Sự phòng kháng của disalicylal propylene diamine qua phản ứng với đồng hay mangan hiện diện trong cao su thành hợp chất có tính bền hóa học lớn, che khuất và tan ít trong cao su. Như vậy trường hợp chế biến sản phẩm có lượng bột đất cao vượt quá hàm lượng 0,01% Cu và 0,005% Mn hay có tiếp xúc với Cu như vỏ bọc dây điện, cần thiết phải sử dụng nó hoặc chất kháng oxygen có hiệu quả kháng đồng tương tự.

Lưu ý: disalicylal propylene diamine có tác dụng tăng hoạt lưu hóa cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên có chất gia tốc nhóm thiazole, thiazolin và thiuram. Do có tính kích thích rất da, sử dụng cần thận trọng tránh tiếp xúc trực tiếp và tránh hơi bụi bốc lên. Gây biến đổi nhẹ màu sắc cao su lưu hóa, thận trọng cho chế biến màu tươi và không thể dùng cho chế biến mặt hàng tiếp xúc thực phẩm.

### **6.4. Lượng dùng** (% đối với khối lượng cao su khô).

– Cao su thiên nhiên: 0,3 – 1,5%

- Cao su tổng hợp butadiene–styrene: 0,3 – 1,75%
- Cao su tổng hợp polychloroprene: 0,3 – 1,25%
- Latex các loại: 0,3 – 0,75% (đổi thành dạng nhũ tương)

## ***7. DIBUTYL DITHIOCARBAMATE NIKEL***

### ***7.1. Tên thương mại:***

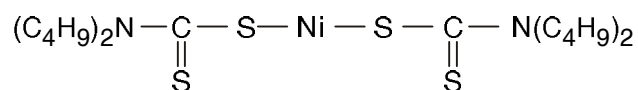
NBC: E.I Du Pont de Nemours

ANTIOXIDANT NBC hay ANTAGE NBC: Kawaguchi Chem. Ind.

BTN – HENLEY: Henley

v.v...

### ***7.2. Công thức:***



***7.3. Tính chất:*** Bột màu xanh lá cây sậm, không mùi. d: 1,26, T<sup>0</sup><sub>nc</sub>: 86°C. Độ bốc cháy 263°C. Tránh tiếp xúc với da.

***7.4. Tác dụng:*** Trong chế biến sản phẩm tiêu dùng có tác dụng:

**1.** Kháng quang hủy ozone phòng sự nứt rạn ở điều kiện tĩnh hay động cho cao su tổng hợp butadiene–styrene phơi ra ánh nắng mặt trời. Không có hiệu quả kháng oxygen. Giúp nâng cao độ chịu thời tiết rất tốt.

**2.** Trì hoãn sự hóa nâu cho cao su tổng hợp chloroprene khi phơi ra ánh nắng.

**3.** Gia tốc lưu hóa cực nhanh cho cao su thiên nhiên. Tuy nhiên, do nó làm suy yếu tính chịu lão hóa của sản phẩm nên hiếm khi dùng với tác dụng này.

Trong sự phòng kháng quang hủy, các chất kháng oxygen phổ biến PBN lại gia tốc tiến trình hư hỏng sản phẩm khi phơi ra nắng, kể cả có dùng chất lưu hóa nhóm polysulfur thiuram. Trong khi đó dibutyl dithiocarbamate Ni có hoạt tính kháng

quang hủy khá nhanh, mà cơ chế phản ứng chưa hiểu rõ. Chỉ có các giả thiết đưa ra được công nhận nhiều nhất là tác dụng tạo ra như màn ảnh phản chiếu các bức xạ qua phản ứng hóa học, nhất là cao su butadiene–styrene có chất kháng quang hủy độn với khói carbon đen, do tính hóa mờ tia sáng của phẩm này (sắc tố trắng mặc dù có khả năng phản chiếu cao, nhưng không bảo vệ cao su được do tính hóa mờ yếu).

Ở hỗn hợp cao su chloroprene, dibutyl dithiocarbamate Ni có ảnh hưởng trì hoãn nhẹ lưu hóa và làm suy yếu tính chất chịu lão tốt, do đó cần có chất phòng lão thích hợp.

Ở hỗn hợp cao su butadiene–styrene, chất này truyền màu xanh của nó, do đó cần thận trọng dùng cho hỗn hợp màu trắng và màu tươi.

**7.5. Lượng dùng:** (% đối với trọng lượng cao su)

– Dùng như chất kháng quang hủy cao su butadiene–styrene.

Sản phẩm màu trắng: 0,1 – 0,25%

Sản phẩm màu tươi: 0,1 – 0,5%

Sản phẩm màu đen hay sậm màu: 0,5 – 1%

– Dùng như chất trì hoãn hóa nâu cao su chloroprene: 0,5 – 1%.

**8. SÁP PARAFIN**

**8.1. Tính chất:** Dạng khối, phiến, tinh thể trắng trong.  $d: 0,85 - 0,91$ .  $T^0_{nc}: 45 - 62^{\circ}C$ . Sôi trên  $300^{\circ}C$ . Cấu tạo chủ yếu là hydro carbon no chuỗi thẳng. Không tan trong nước. Tan trong ether và cồn nóng, chloroform, tinh dầu thông, carbon disulfide. Acid và baz không ăn mòn. Sử dụng cần tán nghiền hay gọt mỏng.

**8.2. Tác dụng:** Trong chế biến sản phẩm cao su lưu hóa, sáp paraffin có hai tác dụng chính:

1. Hóa dẻo yếu cho cao su (thiên nhiên, tổng hợp) hỗn luyện giúp cho hỗn hợp cao su tránh dính trục máy nhồi, máy cán, vis máy đùn ép.



**2.** Phòng kháng quang hủy và ozone gián tiếp cho cao su lưu hóa do sự di chuyển kết tinh ở mặt ngoài sản phẩm thành một lớp váng rất mỏng. Không có hiệu quả kháng oxygen và Cu, Mn.

Toàn bộ chức năng của sáp paraffin có được do tính hòa tan ít trong cao su, thích hợp cho chế biến sản phẩm qua định hình đùn ép (ruột xe, dây thun khoanh, ống dẫn nước v.v...), kháng quang hủy, O<sub>3</sub> cho sản phẩm hoàn tất lưu hóa.

– Đối với hỗn hợp cao su sống sáp paraffin phân tán tốt, do có độ nóng chảy thấp.

– Đối với hỗn hợp latex, cần biến đổi thành dạng nhũ tương chung với acid stearic (qua máy đánh) hoặc thay thế là dầu paraffin.

– Đối với hỗn hợp lưu hóa: sáp paraffin làm giảm lực kéo đứt, và lực định dẫn, thay đổi nhẹ độ đàn hồi hay độ cứng, không ảnh hưởng đến màu sắc sản phẩm. Sản phẩm tinh khiết dùng được cho chế biến mặt hàng tiếp xúc thực phẩm, dược phẩm.

Để phòng kháng ánh nắng mặt trời tốt, nên nhồi trực tiếp vào cao su sống (vừa lợi dụng tính dễ định hình) để di chuyển phát lộ ra mặt ngoài dần dần, thời gian phòng vệ lâu dài hơn phun, tráng bề mặt sản phẩm lưu hóa hoàn tất (dễ bị ăn mòn).

Cũng như acid stearic ta có thể dùng như chất bôi trơn, giúp dễ tháo sản phẩm ra khuôn hay thoa lên trục máy cán luyện hỗn hợp có độ dính trục cao.

**8.3. Lượng dùng:** 0,5 – 2% đối với trọng lượng cao su khô.

**8.4. Chất có hiệu quả tương tự.**

- Các loại sáp khác: sáp ong, Ozokerit, v.v...
- Dầu paraffin
- Vaseline v.v...