

CHƯƠNG XVII

CHẤT TẠO XỐP

Chất tạo xốp hay chất nổi (thường gọi là thuốc nổi) là những chất do sự nhiệt phân có khả năng phóng thích chất khí và chính chất khí tạo ra những khoảng trống như tổ ong nhỏ hoặc cục nhỏ, hay nói khác đi chất khí chứa trong cao su do chất tạo xốp phóng thích làm cho cao su nổi lên và trở nên xốp.

Chất tạo xốp dùng trong công nghiệp cao su có thể chia thành 2 nhóm: chất tạo xốp vô cơ và chất hữu cơ, có khả năng phóng thích khí N_2 , và CO_2 do sự nhiệt phân ở nhiệt độ lưu hóa cao su.

I. CHẤT TẠO XỐP VÔ CƠ:

AMMONIUM CARBONATE: $(NH_4)_2CO_3$

– Tên khác:

Carbonate ammonium (carbonate d'ammoniaque), bột khai làm bánh bao, muối bay hơi (sel volatil), v.v...

– Phân loại và lý tính:

Ammonium carbonate dùng làm chất tạo xốp có 3 loại:

– Carbonate dạng trung tính: $(NH_4)_2CO_3$ dạng bột hoặc khối tinh thể màu trắng có mùi khai của ammoniac, tan được trong nước, nóng chảy trên $85^\circ C$, phân hủy vào khoảng $53^\circ C$ phóng thích khí CO_2 và NH_3 , tỉ trọng d : 1,45 – 1,50.

– Carbonate dạng acid: Ammonium bicarbonate NH_4HCO_3 ,

phân hủy ở nhiệt độ cao hơn carbonate dạng trung tính, khoảng 70°C chúng phóng thích khí CO₂ và NH₃.

– Hỗn hợp hai loại carbonate nêu trên.

Chính khí NH₃ bay ra nên sau khi lưu hóa vật dụng có mùi khai.

– *Công dụng:*

Là chất tạo xốp cho hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp hay latex. Khi dùng chất này, hỗn hợp cao su sống cần được hóa dẻo mềm và khi nhồi trộn nên máy cần tránh nhiệt độ cao quá gây nhiệt phân chất này. Nói chung chất tạo xốp này ít dùng hơn sodium bicarbonate.

SODIUM BICARBONATE: NaHCO₃

– *Tên khác:* Bicarbonate sodium (bicarbonate de soude)...

– *Tên thương mại:*

UNICEL S (E.I. Du Pont de Nemours) gồm 50% sodium bicarbonate và 50% dầu lỏng có nguồn gốc từ dầu quặng, ở trạng thái lỏng, lênh màu crème, không mùi, không độc, nhiệt phân trên 149°C, tỉ trọng d = 1,3.

RSL SPONGE PASTE (Cty Monsanto): sodium bicarbonate được xử lý đặc biệt để dễ phân tán vào cao su.

GONFLANT SD (Saint-Denis): sodium bicarbonate được xử lý đặc biệt.

v.v...

– *Lý tính* sodium bicarbonate nguyên chất:

Dạng khối hoặc tinh thể màu trắng, không mùi, tan trong nước (sủi bọt khí). Tỉ trọng d = 2,2. Nhiệt phân trên 150°C phóng thích khí CO₂. Cần bảo quản nơi khô ráo và tránh tiếp xúc với không khí vì có thể bị phân tích thành carbonate trung tính.

– *Công dụng:*

Là chất tạo xốp cho hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng

hợp hoặc latex, nhưng nói chung ít khi dùng chất này duy nhất bởi nó tan ít trong cao su mà thường dùng phối hợp với một acid hữu cơ có tác dụng tăng trợ phóng thích khí CO₂. Acid hữu cơ thường được dùng nhiều nhất là acid stearic và acid oleic (acid béo) là những chất cũng có tác dụng hóa dẻo và tăng trợ lưu hóa hỗn hợp cao su. Theo lý thuyết, 335g sodium bicarbonate sẽ phản ứng với 1 kg acid oleic hay acid stearic (phản ứng xảy ra hoàn toàn) nhưng trên thực tế ta thường dùng lượng acid béo cao hơn để đảm bảo sodium bicarbonate phản ứng trọn vẹn, ngoài ra một phần acid béo lại còn phản ứng với oxide kẽm trong hỗn hợp (tác dụng tăng trợ lưu hóa).

Chất tạo xốp sodium bicarbonate có tác dụng tăng trợ nhẹ cho các hỗn hợp được gia tốc lưu hóa với chất nhóm acid, nhưng nó không tác dụng đến lão hóa cao su.

– *Lượng dùng:*

Ta có thể dùng từ 0,5% đến 8% tính theo trọng khối cao su và cần phối hợp với chất tăng trợ tạo xốp là acid stearic hay acid oleic.

SODIUM CARBONATE: Na_2CO_3

– *Tên khác:* carbonat natri (carbonate de soude), soda, muối xút, soude solvay, v.v...

– *Lý tính:*

Bột màu trắng đến trắng hơi xám, không mùi, không độc, (có thể ở dạng cục, bóp vỡ được), tỉ trọng d : 2,47 – 2,53. Tan trong nước.

– *Công dụng:*

Chất tạo xốp cho hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp hoặc latex. Lúc lưu hóa chất này giải phóng khí CO₂. Nói chung chất này có tác dụng kém hơn sodium bicarbonate và có tác dụng tăng trợ lưu hóa cho hỗn hợp có chứa chất gia tốc lưu hóa nhóm acid. Thường dùng phối hợp với các chất tạo xốp khác.

II. CHẤT TẠO XỐP HỮU CƠ:

N,N' - DINITROSO PENTAMETHYLENE TETRAAMINE: DPT

- Tên thương mại:

CELLULAR-D (Eiwa Chem. Ind. Cty Nhật);

NOCBLOW D.P.T (Ouchi Shinko Chem. Ind. Cty Nhật).

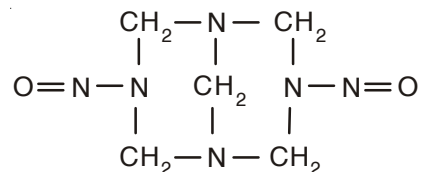
POROGÈNE NS (National Polychemicals, Mỹ): gồm OPEX 40 (thành phần gồm 40% DPT và 60% chất độn trơ) và OPEX PL-80 (có 80% DPT và 20% chất hóa dẻo cao su loại ester).

UNICEL ND (40% DPT) và UNICEL NDX (80% DPT) (của E.I. Du Pont de Nemours và Cty; Mỹ).

VULCACEL BN, VULCACEL B 40 (40% DPT) của Arnold, Hoffman và Cty, Harwick Standard Chem., I.C.I);

SAPAMINE-CH (Cty Ciba), v.v...

- Công thức:



- Lý tính:

Trên thị trường có dưới dạng phiến cục vụn xốp màu crème hay màu vàng nhạt như UNICEL NDX (80% DPT) hoặc dưới dạng bột màu vàng nhạt (40% DPT). Ngoài ra người ta còn đưa độn vào nitroso pentamethylene tetraamine để giảm bớt nguy hiểm vì tính dễ cháy của chất này (như Cellular-D, Unicel ND, Opex 40, Nocblow DPT...).

Nói chung trên thị trường có hai nhóm:

- Loại có 80% DPT: tỉ trọng d : 1,38 - 1,40.

– Loại có 40% DPT: tỉ trọng d : 1,90 – 1,94.

DPT bị nhiệt phân từ nhiệt độ 190°C đến 200°C, với chất thúc đẩy tạo xốp nó bị nhiệt phân ở nhiệt độ 80°C đến 180°C.

– Công dụng và tính chất trong cao su:

Là chất tạo xốp cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp. Chất này dùng để chế tạo các vật dụng xốp mềm hoặc cứng hay cao su xốp có cấu trúc tổ ong hở hoặc kín (nước không ngấm qua được). Đặc điểm của nó không ảnh hưởng tới màu sắc cao su cũng như các chất tiếp xúc với nó. Khi nhồi với cao su, ta cần canh nhiệt độ nhồi trộn không quá 70°C và không quá 3 đến 5 phút để tránh thất thoát hay hao hụt bởi nhiệt phân. Hầu như không dùng chất tạo xốp này duy nhất, mà thường là phối hợp với chất tăng trợ tạo xốp khác vì do nhiệt phân nó giải phóng khí ở 190°C đến 200°C, nhưng có chất tăng trợ tạo xốp như urea (Cellpask-K), glycol (như diethylene glycol), C-centyl betain hay các acid hữu cơ (như acid salicylic: cũng là chất có tác dụng trì hoãn lưu hóa) thì nhiệt độ phóng thích khí là từ 80°C hay 84°C, tức là ở nhiệt độ thấp hơn nhiều.

N, N'-dinitroso pentamethylene tetraamine (DPT) hầu như không bao giờ dùng dưới dạng nguyên chất mà thường được dùng dưới dạng có pha chất độn trợ hay các chất khác với mục đích giảm bớt nguy hiểm của DPT tự bốc cháy và các chất thương mại thường là hỗn hợp gồm 80% DPT và hỗn hợp 40% DPT, trong đó dạng hỗn hợp có 40% DPT thì được sử dụng nhiều nhất vì an toàn sử dụng hơn.

Lượng mà ta có thể dùng cho chất có 40% DPT tổng quát là:

– Sản phẩm cao su xốp (mousse không thông hơi) có cấu trúc tổ ong (cellules) kín, căn bản là:

| | |
|--------------------------|---------|
| Cao su thiên nhiên | 1 – 15% |
| Neoprene | 1 – 15% |
| Cao su butadiene–styrene | 1 – 15% |

| | |
|----------------|---------|
| Cao su Nitrile | 5 – 15% |
| Cao su butyl | 5 – 15% |

– Sản phẩm cao su xốp (mousse thông hơi) có cấu trúc tổ ong hở, căn bản là:

| | |
|--------------------------|----------|
| Cao su thiên nhiên | 0,5 – 5% |
| Neoprene | 0,5 – 5% |
| Cao su butadiene–styrene | 0,5 – 5% |
| Cao su Nitrile | 2 – 5% |
| Cao su butyl | 2 – 5% |

– Cần lưu ý nhiệt độ gia nhiệt phải giữ không đổi và độ khuếch tán thật tốt trong cao su mới cho ra sản phẩm có cấu trúc tổ ong đều và đồng bộ.

Chất tăng trợ hay phụ trợ tạo xốp sử dụng là:

– Acid salicylic với liều dùng bằng 1/3 của chất tạo xốp thương mại có 40% DPT, nếu dùng chất tăng trợ này thì hỗn hợp lưu hóa sẽ có mùi amine đặc biệt.

– Hợp chất urea hay dẫn xuất urea (như cellpast–K) với liều dùng tương đương với chất thương mại có 40% DPT (như Cellular–D).

Urea và C–cetyl betain (AQUAREX NS du Pont de Nemours) với lượng dùng urea 1 phần + Aquarex NS 0,6 đến 1 phần cho 4 phần chất thương mại có 40% DPT; cho hỗn hợp không mùi.

Với chất thương mại có 80% DPT (như UNICEL NDX, OPEX PL–80 VULCACEL BN) thì lượng dùng bằng 1/2 chất tạo xốp thương mại có 40% DPT (như UNICEL NS, OPEX 40...)

AZODICARBONAMID:

– *Tên thương mại:*

CELOGEN – AZ (Naugatuck);

VINYFOR–AC (Eiwa Chem. Ind.; Nhật)

KEMPORE 150; KEMPORE R-125 (National Polychemicals)

v.v...

– Lý tính:

Bột mịn tinh thể cực nhỏ (vi tinh thể) màu vàng đến vàng nhạt, không mùi. Tỷ trọng d : 1,63 – 1,65. Tan ít trong nước và các dung môi thông dụng như benzene, acetone, ethylene dichloride. Cần bảo quản tránh nóng, ánh nắng mặt trời hay các nguồn nhiệt khác. Nhiệt phân ở 190°C giải phóng khí N_2 với thể tích lớn; có diethylene glycol (1%) nó bị nhiệt phân ở nhiệt độ thấp hơn khoảng 130°C.

– Công dụng:

Là chất tạo xốp cho cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp butadiene–styrene, neoprene, cao su butyl và nhựa P.V.C. (polyvinyl chloride).

Dùng chất này, cao su xốp có các lỗ trống đều và nhỏ mịn. Dù nó có màu vàng nhưng dùng được cho các vật dụng cao su màu trắng hay màu nhạt (không nhuộm màu).

Lúc nhồi trộn, cần tránh nhiệt độ lên cao quá 140°C. Tuy nhiên đây là chất an toàn sử dụng lúc nhồi trộn ở máy nhồi 2 trục. Chất này không có ảnh hưởng tới sự lưu hóa.

Để thúc đẩy tạo xốp hay để hỗn hợp cao su nổi nhanh và nổi ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phân hủy của chất này cũng như để cải thiện lý tính của sản phẩm hoàn tất, ta nên dùng chất thúc đẩy tạo xốp urea, oxide kẽm, carbonate chì, phosphate chì, stearate chì và các glycol.

Trong nhựa PVC, chất thúc đẩy nổi là các dẫn xuất của hợp chất chì và các hỗn hợp PVC nhiệt phân có hiệu quả ở 140 – 150°C.

Lượng dùng: 3% đến 30%.

P,P'-OXY BIS (BENZENE SULFONYL HYDRAZINE): BSH

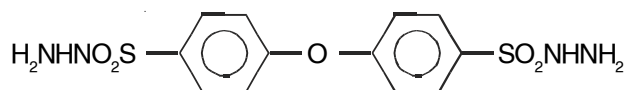
- Tên thương mại:

CELOGEN (Naugatuck);

POROPHOR BSH (Bayer);

BSH NOCBLOW (Ouchi Shinko Chem. Ind. Cty);

- Công thức:



- Lý tính:

Bột tinh thể màu trắng mịn, không mùi, tỉ trọng $d = 1,52$, tan trong acetone (có phản ứng), tan ít trong nước nóng, ethanol. Không tan trong benzene, ethylene dichloride, xăng dầu, nước lạnh. Cần bảo quản tồn trữ tránh xa các nguồn nhiệt. Nhiệt phân ở thể khô là 150°C đến 160°C , trong latex kiềm tính là $80 - 90^{\circ}\text{C}$.

- Công dụng:

Chất tạo xốp cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp và nhựa PVC (poly vinyl chloride). Chất này có tác dụng yếu hơn dinitroso pentamethylene tetraamine và cho sản phẩm xốp không mùi, không ảnh hưởng màu sắc hỗn hợp cao su xốp. Chất tăng trợ tạo xốp là sodium bicarbonate.

Chất này có tác dụng làm chậm nhẹ lưu hóa cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp. Có thể dùng dưới dạng phân tán trong nước có 25% chất này để cho vào latex (latex cao su thiên nhiên, latex cao su tổng hợp).

III. CÁC CHẤT TẠO XỐP KHÁC:

DIAZO AMINO BENZENE:

Chất này có lợi là không tác dụng hay ảnh hưởng tới tốc độ lưu hóa và khi dùng nó, cao su không cần phải được hóa dẻo mềm

như các chất tạo xốp thông thường, tức là độ nổi của vật dụng dùng chất tạo xốp này không quan hệ tới độ dẻo của hỗn hợp cao su (chẳng hạn hỗn hợp cao su có các độ dẻo Williams là 110, 85 và 75, khi dùng chất tạo xốp này đều có độ nổi giống nhau). Nhưng giá thành của chất này cao, và có ảnh hưởng tới màu sắc cao su lưu hóa cũng như có thể gây ra phù trên bề mặt nếu không thận trọng nhồi trộn.

– **4,4' – DIPHENYL DISULFONYL AZIDE:** (Tên thương mại NITROPORE CL-100 của National Polychemicals):

Đó là chất tạo xốp cho hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp, cellulose acetate, nhựa polyvinyl acetate, polyester và polyethylene; hiện diện trên thị trường dưới dạng bột màu trắng, tỉ trọng $d = 0,51$, nóng chảy $142 - 145^{\circ}\text{C}$, không tan trong nước, tan trong acetone, tan vừa phải trong benzene và toluene; cũng như dinitrosopentamethylene tetraamine, chất này dễ tự cháy nên cần bảo quản tránh xa nguồn nhiệt.

– **N,N'-DIMETHYL-N,N'-DINITROSOTEREPHTHALAMID(DDNP)**

(Tên thương mại là NITROSAN có 70% DDNP và 30% chất độn trơ, của E.I. Du Pont de Nemours):

Đó là chất tạo xốp cho cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp có dưới dạng bột màu vàng, không mùi, không hút ẩm, tỉ trọng $d = 1,2$; nhiệt phân từ 80°C đến 100°C .

UREA: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Thường dùng dưới tên thương mại là CELLPASTE K (Eiwa Chem. Ind Cty), BIK (Naugatuck),...

Là chất tạo xốp cho cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp (không dùng cho latex), có khả năng giải phóng khí NH_3 . Ít khi ta dùng duy nhất, mà thường dùng làm chất tăng trợ tạo xốp cho các chất tạo xốp sodium bicarbonate, dinitroso pentamethylene tetraamine, v.v...

DINTRILE CỦA ACID AZODIBUTYRIC:

(Tên thương mại là POROPHOR N của Bayer, Đức): Là chất tạo xốp kỹ thuật, sử dụng cần phải thận trọng vì acid cyanhydric dạng khí bị giải phóng.

VÀI CHẤT THƯƠNG MẠI CÓ THÀNH PHẦN HÓA HỌC KHÔNG RÕ:

- EPANDEX 177 (National Polychem.);
- CELLULAR BL (Eiwa Chem. Ind.);...

IV. VÀI CHẤT ĐẶC BIỆT SỬ DỤNG:

- Trong các chất tạo xốp kể trên, ta còn có thể dùng các chất lỏng bay hơi được ít hoặc nhiều, tan được trong cao su, và dùng duy nhất hoặc ở dạng hỗn hợp, đó là những chất như benzene, toluene, dẫn xuất chlorine hóa mà thường dùng nhất là trichloroethylene hoặc các chất không tan trong cao su và việc trộn nhồi với cao su sẽ khó hơn, như rượu chẳng hạn. Những chất lỏng này có lợi là có tác dụng như chất hóa dẻo làm mềm cao su nhất thời, nhưng do tính bay hơi nhanh của chúng làm cho ta sử dụng khó khăn, nhất là khi ta cho chúng vào máy nhồi trộn 2 trục. Kỹ thuật sử dụng tốt các chất này là rót chúng vào cao su dưới dạng dung dịch dày hoặc rót vào máy nhồi kín (máy nhồi nội). Cách dùng dung môi bay hơi hợp lý hơn là sử dụng than hoạt tính, silica, alumine hút lấy dung môi (alumine thích hợp nhất), kế đó trộn nhồi chất bột này vào cao su cho chúng phân tán đều và chúng sẽ giải phóng dung môi ở nhiệt độ lưu hóa cao.

- Một chất lỏng tạo xốp đặc biệt được xét tới, đó là nước. Có thể nói khó mà trộn nước vào cao su dưới dạng thể lỏng của nó, nhưng ta có thể trộn nước vào cao su dễ dàng bằng cách dùng nước ở dạng hồ bột (nước + tinh bột), dạng gel gelatine, silicone, hydroxide kẽm, hoặc ở dạng thể bột nhão có nước căn bản là alginate, "gomme adragante", các rượu polyvilynic, v.v... Trong các dạng này, cao su sẽ giữ được khá nhiều nước. Ta còn có thể thực hiện các chất phức hợp, chẳng hạn như một chất hồ bột amidon

có chứa lượng carbonate ammonium. Với một tỉ lệ nhỏ chất phức hợp như thế cho vào một hỗn hợp được hóa nổi với sodium bicarbonate thì khả năng nổi sẽ rất lớn và độ khởi nổi sẽ rất nhanh. Có thể nói dùng các hỗn hợp chất nêu trên có kết quả trong việc chế tạo các bộ phận nhỏ bằng phương pháp đúc (lưu hóa trong khuôn).

Việc sử dụng các muối trung tính, có chứa nước, tinh thể hóa (hơi nước được giải phóng khi gia nhiệt) là một phương pháp tiện lợi và chắc chắn cho nước vào hỗn hợp cao su, vì ở nhiệt độ của trục máy nhồi không nguy hiểm khi làm bốc hơi nước. Chính vì mục đích này mà các nhà chế tạo ở Mỹ thường cho một tỉ lệ nhỏ alumine sulfate tinh thể vào hỗn hợp căn bản là acid oleic và bicarbonate.

- Ta có thể dùng hỗn hợp sodium nitride (Na_3N) + ammonium chloride để tạo xốp nổi cho cao su. Hai chất này phản ứng với nhau giải phóng khí N_2 , nhưng chúng tan vào hỗn hợp cao su với lượng lớn đòi hỏi ta phải rửa và sấy khô sản phẩm xốp trước khi tung ra thị trường. Đây là công việc tốn kém và mất nhiều thời gian.

- Ta cũng có thể cho acid stearic hay acid oleic phản ứng với bột đá vôi hay bột kẽm (phân biệt với bột oxide kẽm). Sau hết, ta có thể dùng bột calcium carbide (CaC_2) hóa hợp với một muối trung tính có khả năng giải phóng nước trong tiến trình lưu hóa. Chính nước sẽ gây ra sự thoát khí acetylene. Tuy nhiên khuyết điểm của phương pháp này là carbon luôn luôn có chứa chất bẩn cho mùi khó chịu ở sản phẩm hoàn tất. Sodium hyposulfite hay sodium sulfate cũng là chất tạo xốp cho kết quả mong muốn.

Cần nhắc lại, tất cả các “thuốc nổi” hoặc những chất sử dụng như “thuốc nổi” trong hỗn hợp cao su cho kết quả trong sản xuất sản phẩm cao su xốp, cao su mousse, cần có 2 yêu cầu chính:

- Độ khuếch tán trong cao su tốt: đều, đồng bộ, không kết hạt.
- Giữ cố định nhiệt độ gia nhiệt và đúng nhiệt độ nhiệt phân của hỗn hợp.