

## **CHƯƠNG XVI**

# **CHẤT HÓA DẺO CAO SU VÀ CHẤT "PEPTI" (Chất xúc tiến hóa dẻo cao su)**

### **A. CHẤT HÓA DẺO CAO SU**

#### **I. Cơ chế hóa dẻo:**

Ta biết cao su cấu tạo bởi những chuỗi phân tử rối loạn dài; dưới tác dụng kéo dãn, chúng căng thành một dạng thể trật tự. Những chuỗi này được nối với nhau bởi những lực tự nhiên khác nhau và do ảnh hưởng nhiệt chúng sẽ tự nới lỏng ra. Khi một chất hóa dẻo cao su tiếp xúc với một hệ thống như thế, nó xen vào giữa những chuỗi cao su vừa làm tách những chuỗi ra vừa làm giảm lực hút giữa các phân tử.

Tổng quát, người ta phân biệt hai loại chất hóa dẻo: loại dung môi cao su và loại không phải là dung môi. Nhóm dung môi tương hợp với cao su ở mọi tỷ lệ và người ta thừa nhận những chất hóa dẻo thuộc loại này không chỉ làm giảm lực hút giữa phân tử của các chuỗi, mà còn cho những nhóm đặc biệt ở polymer, cũng như lập ra những lực hút mới không chỉ giữa polymer với polymer mà còn giữa polymer với chất hóa dẻo cao su.

Nhóm phi dung môi có chức năng pha loãng và tác dụng của nó thuần túy là cơ học. Nó làm tăng đơn thuần khoảng cách giữa các chuỗi.

## ***II. Chức năng của chất hóa dẻo trong cao su:***

Chất hóa dẻo có chức năng lớn trong cao su giúp chế biến và gia công hỗn hợp cao su được dễ dàng, làm biến đổi vài cơ lý tính của cao su lưu hóa.

Vài chất cải thiện được quá trình ép dùn, cán, làm tăng hay làm mất tính dính như keo; vài chất làm cho hỗn hợp cao su ở trạng thái sống hóa dẻo nhưng lại làm cho cao su lưu hóa cứng; vài chất lại làm biến đổi các cơ lý tính khi sản phẩm đã hoàn tất.

### ***II.1. Tác dụng vào cao su sống:***

Một trong các công dụng chính của chất hóa dẻo cao su là dễ dàng cho xử lý ban đầu các loại cao su. Việc xử lý ban đầu cao su càng dễ dàng bao nhiêu, chất hóa dẻo càng phải tan vào cao su bấy nhiêu.

Về xử lý ban đầu, vài chất hóa dẻo giúp cho ta nhồi trộn được chất độn vào với tỷ lệ cao và giúp chất độn phân tán tốt trong cao su; dễ dàng định hình về sau (tăng tốc độ cán và ép dùn); giúp thực hiện nhồi trộn các chất phụ gia và chất độn ở nhiệt độ không cao lắm, giúp cho hỗn hợp cao su tránh hiện tượng "chín sớm" hay chết trên máy.

Về phương diện kinh tế, các chất hóa dẻo làm giảm bớt thao tác cơ học cần thiết cho sự hóa dẻo cao su; giúp giảm được công suất tiêu thụ và đôi khi giúp ta giảm được thời gian chế tạo hỗn hợp.

Vài chất hóa dẻo như vài loại nhựa hay hắc ín làm cho hỗn hợp cao su tăng tính dính như keo có ích cho việc chế tạo vật dụng (bởi thế một số nhà chế biến cao su tại nước ta thường gọi hỗn hợp cao su là "keo" vì chúng có tính dính ít hoặc nhiều).

Có chất hóa dẻo làm giảm tính dai của cao su, hoặc làm cho những hỗn hợp dai hơn.

Trong vài trường hợp, chúng tác dụng như chất khuếch tán (agent dispersant) khi chúng có chức năng dính, tẩm ngấm chất

độn với một nhóm chức hay một chuỗi hydrocarbon tan được nhiều trong cao su. Một loại chất hóa dẻo thí dụ như acid stearic có chứa nhóm carboxyl hút được phần tử khói máng và vì chuỗi hydrocarbon của acid stearic tan được trong cao su nên giúp quá trình phân tán phân tử khói carbon vào cao su dễ dàng.

### ***II.2. Tác dụng vào cao su lưu hóa:***

Ta có thể dùng một chất hóa dẻo cao su để biến đổi sức chịu kéo dãn, module, độ dãn dài, độ cứng của một cao su lưu hóa. Chất hóa dẻo cũng có thể ảnh hưởng tới tính đàn hồi, độ trễ, xé rách, sức chịu ma sát, sức chịu lạnh, chịu ozone và chịu dung môi. Tất cả những đặc tính này là tùy thuộc vào cấu tạo vật lý và hóa học của chất hóa dẻo mà ta dùng.

### ***III. Phân loại:***

Chất hóa dẻo cao su được dùng khởi đầu trong công nghiệp cao su là chất nhựa asphalte thiên nhiên, dầu thực vật, acid stearic. Đến cuối thế kỷ 19, người ta dùng đến sáp paraffin và các factice (dầu thực vật hóa hợp lưu huỳnh). Kế đó là vaseline, các loại dầu mỏ, hắc ín nhựa thông (goudron de pin), các muối kim loại của acid béo. Kế nữa là những chất hóa dẻo ester...

Tổng quát những chất hóa dẻo thường được dùng với lượng từ 0,5 – 10%, tính theo tỷ lệ 100 phần cao su. Trong vài trường hợp đặc biệt chúng được dùng với lượng từ 10 – 50%.

Theo lý thuyết về những chất được dùng như chất hóa dẻo cao su có thể nói là vô số kể, nhưng hiện nay vẫn chưa có sự phân loại rõ ràng. Tùy theo nguồn gốc của chất hóa dẻo, ta có thể chia chúng thành 4 nhóm lớn sau đây:

- Nhóm có nguồn gốc động vật và thực vật.
- Nhóm có nguồn gốc dân xuất từ than đá.
- Nhóm có nguồn gốc dân xuất từ dầu mỏ.
- Nhóm tổng hợp.

Trong mỗi nhóm (trừ nhóm chất tổng hợp) ta chia chất hóa dẻo theo chức năng chủ yếu của chúng trong cao su như sau:

a. *Chất dầu*: Chất hóa dẻo có công dụng tổng quát dễ dàng làm dẻo mềm vừa hạ thấp độ nhớt của cao su.

b. *Chất tron*: Có công dụng giới hạn, trượt dễ dàng trong quá trình cán và ép đùn. Những chất này ít tương hợp với cao su, ít hoặc không có tính dính như keo.

c. *Chất dính và nhựa*: Tăng tính dính như keo hỗn hợp sống. Chúng tẩm ướt chất độn và do đó cải thiện được tính năng cơ lý của cao su lưu hóa. Trong những chất này có những chất có chức năng là chất pha loãng. Những chất loại này tổng quát được chú ý tới tính cải thiện về sức chịu uốn cong và sức chịu nhiệt.

d. *Hắc ín khô và nhựa rải đường*: Những chất hắc ín đều là những chất pha loãng rẻ tiền, chúng giúp cho hỗn hợp cao su chảy dễ dàng trong khuôn (chảy chui vào những kẽ hoa của khuôn, tức là sản phẩm cao su lưu hóa sẽ có mặt hoa đầy đặn, không bị theo) và cho vào hỗn hợp sống một ít tính dính như keo. Các nhựa rải đường (bitume) và “Mineral Rubber” được xem là chất pha loãng rất tốt vì chúng ít làm biến đổi các cơ lý tính của cao su lưu hóa, cả đến khi ta dùng liều lượng cao.

Sau đây là một số chất hóa dẻo điển hình:

### **III. 1. CHẤT HÓA DẺO CÓ NGUỒN GỐC ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT**

Trong nhóm này, lần lượt ta đề cập tới:

- Các chất dầu thiên nhiên.
- Các chất tron, điển hình là các acid béo và dẫn xuất.
- Các chất nhựa, điển hình là nhựa thông và dẫn xuất.
- Hắc ín nhựa thông.

#### **III.1.1. Dầu:**

Các loại dầu thực vật và động vật có độ nhớt thấp đều có tác

dụng tốt trong hóa dẻo cao su. Chủ yếu chúng được dùng cho xử lý ban đầu và trộn các chất độn vào hỗn hợp. Chúng không có tác dụng nào cho xử lý ban đầu sự lưu hóa, nhưng các tính năng cơ lý của cao su lưu hóa nói chung đều bị hạ thấp khi ta dùng dầu loại này. Ảnh hưởng này đặc biệt nổi bật trong trường hợp của cao su tổng hợp butadiene-styrene.

Có thể nói dầu động vật và dầu thực vật thường được sử dụng trong những hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp butadiene-styrene (trong các loại cao su khác thì ít hoặc không dùng tới).

Chất hóa dẻo cao su là dầu có nguồn gốc thực vật như: dầu thốt nốt, dầu lanh (lin), dầu dừa, v.v... Về dầu có nguồn gốc động vật ta có thể kể tới dầu cá ông.

Cần nói thêm, ta có thể dùng dầu thực vật làm chất hóa dẻo cao su trong trường hợp chế tạo vật dụng cao su xốp có dùng chất tạo xốp là sodium bicarbonate (xem chương Chất tạo xốp) vì chúng còn có tác dụng tăng trợ cho chất tạo xốp.

a. Dầu thốt nốt: Là loại dầu bán lỏng được chiết suất từ nhân hột cây thốt nốt bằng cách ép và đun sôi với nước. Có cấu tạo chủ yếu là acid palmitic, oleic và linoleic và một ít acid stearic. Tỉ trọng từ 0,88 đến 0,94.

b. Dầu lin (lanh): Là dầu được trích lấy từ hạt lanh bằng cách ép nóng. Đó là chất lỏng có cấu tạo chủ yếu là acid linoleic, linolenic, isolinoleic và oleic với các tỉ lệ thay đổi. Ở các nước khác, dầu lin được dùng chủ yếu trong những hỗn hợp ebonite rẻ tiền. Ở nước ta, dầu này hầu như không dùng đến vì đó là loại dầu nhập.

c. Dầu dừa: Là loại dầu được trích lấy từ phần cùm trắng của trái dừa già, khô.

d. Dầu hột cao su: Cần được nghiên cứu ảnh hưởng tác dụng của loại dầu này trong cao su kỹ hơn nữa.

e. Dầu cá ông: Là loại dầu được trích từ mỡ ở trên đầu con cá ông theo qui trình hơi nước. Chủ yếu có chứa các ester của acid béo và một số lớn ester chưa bão hòa. Loại này, tổng quát không dùng trong công nghiệp cao su ở nước ta vì phải nhập.

f. Một số dầu khác: Một số dầu khác như dầu phộng, dầu cải, dầu bông vải, dầu đậu nành, dầu cá sardine,... cũng đều được dùng làm chất hóa dẻo cao su.

### **III.1.2. Acid béo và dân xuất:**

Các acid béo có hai chức năng chính trong cao su:

a. Chất tăng trợ lưu hóa: Tổng quát chúng tăng trợ cho mọi chất xúc tiến lưu hóa hữu cơ, hoặc trực tiếp, hoặc gián tiếp bằng cách tạo với oxide kẽm ra savon kẽm tan được trong cao su.

b. Chất hóa dẻo cao su: Làm mềm hỗn hợp cao su, hóa dẻo cao su để các chất độn dễ dàng phân tán.

#### **III.1.2.1. Acid stearic:**

Xem chương chất Tăng trợ và trì hoãn lưu hóa.

#### **III.1.2.2. Acid palmitic: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$**

Đó là một acid béo có ở các loại dầu thực vật và mỡ động vật được thấy dưới dạng glyceride.

*Lý tính:* là chất cứng, dạng tinh thể, màu trắng, không vị,  $d = 0,85$ . Nóng chảy  $62\text{--}64^\circ\text{C}$ . Sôi ở  $352^\circ\text{C}$ .

*Hóa tính:* đó là chất có cấu tạo giữa acid myristic và acid stearic trong dãy acid béo bão hòa.

*Chức năng:* acid palmitic có chức năng tương tự như acid stearic nhưng tác dụng hóa dẻo của nó trong cao su thì ít nổi bật hơn.

#### **III.1.2.3. Acid oleic: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$**

Acid oleic có với lượng phong phú trong một số lớn mỡ động vật và dầu thực vật đặc biệt có nhiều trong dầu ôliu. Thường thường, acid oleic được thu hồi từ chất thải công nghiệp chế tạo acid stearic, đó là acid oleic công nghiệp.

*Lý tính:* Chất lỏng giống như dầu, mùi đặc trưng, có màu vàng nhạt. Không độc nhưng không ăn được. Tỉ trọng d = 0,9. Đóng đặc ở 14 – 16°C. Sôi ở 360°C.

*Công dụng:*

– Đối với cao su khô, acid oleic có chức năng tương tự acid stearic, tức là có tác dụng là chất tăng trợ lưu hóa và là chất hóa dẻo cao su, nhưng tác dụng hóa dẻo của nó thì kém nổi bật hơn acid stearic. Đặc biệt acid oleic ít được dùng tới hơn acid béo khác vì một phần nó làm cao su lưu hóa dễ bị lão hóa do nó chưa no (phân tử của nó có nối đôi).

– Đối với latex, ngoài chức năng hóa dẻo nó còn có tác dụng ổn định sự đóng đặc latex và tạo bọt mousse latex.

#### III.1.2.4. Acid lauric: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

Acid lauric có cấu tạo chủ yếu từ những loại dầu thiên nhiên khác nhau và đặc biệt nhất là từ dầu thốt nốt.

*Lý tính:* Chất thể đặc, màu trắng, không độc. Nóng chảy ở 44 – 46°C. Tỉ trọng d = 0,89. Tan trong rượu, ether.

*Chức năng:* Có chức năng giống như những acid béo đã kể trên, tức là có chức năng tăng trợ lưu hóa và hóa dẻo cao su, nhưng tác dụng hóa dẻo của nó kém nổi bật hơn acid stearic và acid palmitic. Đặc biệt nó tan trong cao su nhiều hơn những acid khác, nên nó thường được dùng trong những hỗn hợp cao su trong suốt.

#### III.1.2.5. Các acid béo khác:

Acid myristic  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ : chất thể đặc màu trắng hoặc không màu, không độc. Nóng chảy 55°C. Tỉ trọng d=0,86.

Acid ricinoleic, acid ricinoleic,... cũng như acid myristic đều được dùng như chất hóa dẻo cao su và tăng trợ lưu hóa (tất cả những acid béo này đều phản ứng với oxide kẽm lúc lưu hóa cho ra các muối kẽm tan được trong cao su), nhưng nói chung chúng ít được dùng hơn so với những acid béo khác.

### **III.1.2.6. Muối acid béo:**

Trong cao su, muối của acid béo có chức năng cũng tương tự như các acid béo.

Muối acid béo trong vài trường hợp người ta chuộng dùng để thay thế acid béo và oxide kẽm trong chức năng tăng trợ lưu hóa. Những chất thường dùng hơn cả là:

- Các stearate kẽm, nhôm, chì và calcium.
- Laurate kẽm.

Những chất nêu trên hầu như chỉ được dùng trong các hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên, và các muối acid béo này nói chung là hóa cứng cao su lưu hóa. Các stearate kẽm hay nhôm đôi khi cũng được dùng cho cao su butyl để dễ dàng xử lý ban đầu vừa làm giảm tính dai và tính keo dính.

Để có khái niệm về độ phân tán của các muối acid béo trong cao su, người ta đã thử nghiệm và đưa ra bảng so sánh các tính chất của cao su lưu hóa đạt được giữa acid stearic và các muối acid béo dùng làm chất hóa dẻo trong cùng một hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên (cao su tờ xông khói) được độn 80% khói máng MPC. (xem bảng 1 trang 453)

### **III.1.2.7. Ester acid béo:**

Đó là những chất có chức năng như là chất làm trơn cao su. Vài chất (ricinoleate và oleate) làm tăng các tính chất ưu việt ở nhiệt độ thấp mà ta sẽ đề cập phần chất hóa dẻo ester. Các stearate tạo thành một lớp váng mỏng ở mặt cao su lưu hóa để chống lại sự lão hóa (lớp cách ly giữa O<sub>2</sub> không khí và cao su).

Trong các chất hóa dẻo là acid béo ta có thể kể tới một loại chất hóa dẻo là dầu cá ông hydrogen hóa (là dầu cá ông được hydrogen hóa có chất xúc tác để đạt được một chất thay thế acid stearic).

### ***III.1.3. Nhựa thông (Collophane) và dẩn xuất***

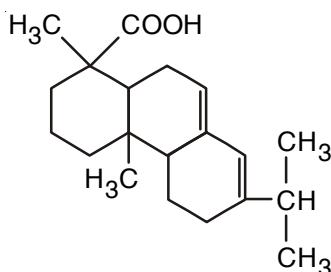
Nhựa thông hay collophane được chiết xuất từ cây thông (cây còn sống) theo phương pháp trích ly (extraction).

Quá trình trích nhựa thông là gỡ một băng vỏ cây để lộ ra phần thịt gỗ, từ ấy nhựa cây sẽ chảy ra (mùa nóng). Người ta thu lấy nhựa trong những chén hứng được gắn ngay ở dưới chỗ trích.

Nhựa thông thô có cấu tạo gồm khoảng 20% tinh dầu thông (essence de térebenthine) 70% acid resinic và 10% nước. Đem chưng cất, ta sẽ thu lấy tinh dầu này và acid resinic còn lại là colophane.

– *Lý tính:* Colophane là một chất ở dạng đặc trong, dính, có màu sắc và sản phẩm thay đổi tùy theo độ tinh khiết của nhựa thông thô, quá trình xử lý ban đầu và phương pháp chưng cất thu lấy tinh dầu thông. Tỉ trọng  $d = 1,08$ . Nóng chảy  $80\text{--}130^\circ\text{C}$ , không tan trong nước. Tan trong rượu, acetone, ether. Tự bị oxy hóa.

– *Thành phần:* Colophane có cấu tạo chủ yếu là acid abietic; chất phụ là các acid khác như acid neo-abietic và dextropimamic. Acid abietic có công thức nguyên là  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$  hay công thức như sau:



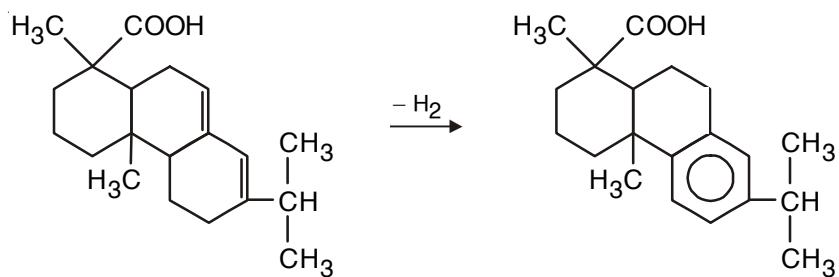
– *Công dụng trong cao su:*

Colophane được dùng như chất hóa dẻo cao su và là chất tạo dính như keo cho cao su.

Colophane tương hợp được với cao su thiên nhiên cũng như cao su tổng hợp butadiene-styrene và cao su chloroprene. Nó giúp dễ dàng xử lý ban đầu, nhưng hơi làm chậm lưu hóa.

Không nên dùng colophane ở trạng thái tự nhiên vì nó truyền vào các hỗn hợp cao su tính dễ bị lão hóa, mà đặc biệt là những hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên chịu sự thay đổi thời tiết.

Ở các nước phát triển, người ta đổi acid abietic (chất cấu tạo chính của colophane) ra acid dehydroabietic bằng cách cho xuất hiện độ chưa no trên một nhân phương hương, hoặc làm giảm độ chưa no của nó bằng cách hydrogen hóa nối đôi để cho ra acid dihydroabietic.



Hai acid: acid dehydroabietic và acid dihydroabietic thì bền nhiều hơn, khả năng hút oxygen của chúng giảm được từ 10% đến 1%, chúng cũng có chức năng trong cao su như là colophane (acid abietic,  $C_{19}H_{29}COOH$ ) nhưng tăng độ lão hóa tốt hơn.

### III.1.3.1. Ester colophane:

Các ester colophane được dùng chủ yếu trong việc chế tạo các loại keo căn bản là cao su tổng hợp butadiene-styrene và Vistanex. Các Ester quan trọng hơn cả là các diabietate và dihydroabietate của mono, di, triethylene glycol. Cũng như trong trường hợp của colophane, các ester abietic hydrogen hóa làm tăng độ lão hóa tốt hơn các chuyển hóa chất kém bão hòa...

Các ester colophane hydrogen hóa được biết qua tên thương mại là STAYBELITE ESTERS của Hercules Powder HERCOLYN; PENTALYN (Hercules Powder ) v.v..

### III.1.3.2. Dầu nhựa:

Chưng cất colophane, ta có được hàng loạt dầu nhẹ đến dầu nặng có màu sắc thay đổi tùy theo phân đoạn chưng cất; lần lượt ta có các dầu nhựa màu vàng hung, xanh lơ, xanh lục hay nâu, giàu acid abietic, tỉ trọng từ 0,98 đến 1,10.

Trong cao su, các loại dầu nhựa thông có cùng chức năng như collophane (tức là hóa dẻo và tính dính cho cao su), nhưng chúng truyền vào hỗn hợp cao su các tính chất kém hơn collophane.

Đặc biệt người ta thường dùng các loại dầu này để làm thành các dung dịch căn bản là cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp butadiene-styrene hay neoprene, trong đó chúng sẽ truyền vào tính keo dính rất tốt.

#### *III.1.4. Hắc ín gỗ thông: Goudron de pin; pine tar*

Hắc ín được chiết xuất từ cây chết, mà những phần giàu nhất được tuyển chọn và nạp liên tục vào một lò đốt thành than, nằm dọc có một luồng khí xuyên qua, để tránh hiện tượng quá nhiệt cục bộ và hậu quả làm hắc ín bị nứt rạn. Như vậy một trong những phần này phải qua những lần gạn lóng liên tục, mục đích tách hắc ín thành nhiều phần, tiếp đó phải qua công đoạn xử lý cuối cùng là tinh luyện, khử acid và khử nước.

##### *- Lý tính:*

Là chất thể bán đặc, màu đen, mùi hắc ín đặc trưng, tỷ trọng  $d = 1,08$ . Thành phần nhựa thông có thể trên 23%. Không tan trong nước, dễ tan trong rượu và ether.

##### *- Công dụng trong cao su:*

Hắc ín gỗ thông có một số phẩm đặc biệt là hết sức quý trong việc chế tạo các hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên. Nó cũng được dùng trong các hỗn hợp căn bản là cao su tổng hợp.

Ngoài tác dụng hóa dẻo cao su, nó còn truyền vào các hỗn hợp sống tính dính có ích lợi cho các vật dụng cần phải chế tác như vỏ xe chặng hạn; tính keo dính này đặc biệt là không tự tiêu trong một thời gian, do đó giúp tồn trữ được các hỗn hợp trong suốt thời gian chờ đợi sử dụng cho cao su tổng hợp butadiene-acrylonitrile và butadiene-styrene.

Khi các hỗn hợp cao su được độn khói carbon đen với lượng lớn, hắc ín gỗ thông sẽ giúp quá trình nhồi trộn và phân tán được dễ dàng.

Ngoài những tác dụng trên, hắc ín này còn có tác dụng như chất trơn, giúp cho các hỗn hợp cao su dễ ép dùn hơn.

Cũng như acid stearic, hắc ín này tăng trợ cho sự lưu hóa. Tác dụng nổi bật đặc biệt trong các hỗn hợp độn với khói carbon đen.

Về lão hóa cao su, hắc ín gỗ thông có ảnh hưởng tốt, có lẽ do thành phần của nó có các phenol hiện diện với chức năng như là chất chống lão hóa.

(Về các cơ lý tính, xem bảng so sánh giữa những chất hóa dẻo khác nhau).

Dùng hắc ín này, ta cần phải tinh khiết hóa thật kỹ vì tỉ lệ ẩm độ quá cao và pH quá acid sẽ làm chậm lưu hóa.

### ***III. 2. CHẤT HÓA DẺO CÓ NGUỒN GỐC TỪ THAN ĐÁ***

Trong nhóm này không có chất hóa dẻo có tác dụng làm trơn. Ta đề cập tới một số chất:

- Chất dầu, điển hình là dầu anthracene.
- Chất nhựa, điển hình là các loại nhựa p-coumarone indene.
- Hắc ín và dầu hắc.

#### ***III.2.1. Dầu anthracene:***

Dầu này ta chỉ đề cập tên với mục đích để biết chứ việc sử dụng chúng làm chất hóa dẻo cao su đã được bỏ hẳn vì bản chất của chúng có tính gây phân hủy.

Đó là phần hắc ín của than đá chưng cất phân đoạn từ 280°C đến 400°C: chất lỏng lèn, màu vàng hơi xanh lục, hóa nâu ngoài trời.

#### ***III.2.2. Nhựa p-coumarone indene:***

Trong các chất hóa dẻo cao su, các loại nhựa này chiếm một vị trí quan trọng trong cao su.

Chúng có được từ sự đa phân hóa indene và coumarone chứa trong các phần cuối phân đoạn chưng cất dầu nhẹ của hắc ín than đá.

Phân đoạn có độ sôi từ 160 – 200°C trước tiên được loại bỏ phenol, cresol và pyridine bằng cách rửa với acid loãng, kế đó indene và coumarone (sôi giữa 160°C và 182°C) được đa phân hóa có hiện diện của acid sulfuric đậm đặc (2–5%) như là chất xúc tác. Cuối cùng chất đa phân hóa được rửa sạch và phần chưa được đa phân hóa (có độ sôi thấp) sẽ được tách ra bằng cách chưng cất.

– *Tính chất:*

Các chất nhựa này có cấu tạo của một hỗn hợp coumarone ( $C_8H_6O$ ), indene và các loại nhựa khác đa phân hóa.

Màu sắc của chúng thay đổi từ màu vàng nhạt đến màu nâu sậm tùy theo độ tinh luyện của chúng. Phân tử khối nằm giữa 600 và 1000 và độ đặc của chúng thay đổi từ trạng thái sệt như mật đến trạng thái cứng và giòn. Chúng bền nhiệt cho đến 250°C và bắt đầu nóng chảy vào khoảng 300°C. Khi cho chúng nóng chảy, ta sẽ thu được các chất rất lỏng và sau khi hòa tan trong các dung môi thích hợp, các dung dịch sẽ có độ nhớt thấp.

Trên thực tế, các chất nhựa này trung tính và không thể savon hóa được, do đó chúng chịu được các acid, baz, nước và nhiệt nóng. Có tính không dẫn điện cao và hệ số tổn hao thì rất nhỏ. Tỉ trọng từ 1,03 đến 1,16. Tan được trong nhiều dung môi hữu cơ và không tan trong rượu.

– *Vài tên thương mại:*

HEAVY OIL (Neville Chem). Thể lỏng lènh.

NEVINDENE (Neville Chemical). Phiến hoặc cục giòn màu hổ phách nhạt. Nóng chảy 150 – 160°C. d = 1,15.

NEVINOL (Neville Chem). Thể sệt (lỏng lènh) màu hổ phách nhạt. Độ nhớt từ 65 – 110 cp (centipoises). Tỉ trọng d = 1,08. Sôi từ 300 – 370°C.

NEVILLE RESIN (Neville Chem). Gồm Neville resin R-16 (độ mềm từ 94 – 107°C, kể cả Neville R-16A). Neville resin R-12 (độ

mềm 108 – 117°C), Neville R-17 (độ mềm từ 67 – 85°C), R-29 (độ mềm từ 5 – 41°C).

PARADENE (Neville Chem). Trạng thái đặc màu nâu sậm, có tỷ trọng  $d = 1,16$  (cao hơn Neville Resin) gồm Paradene số 1 (độ mềm 65 – 85°C), số 2 (độ mềm từ 86 – 100°C), số 33 (mềm từ 26 – 35°C), số 35 (mềm từ 42 – 64°C).

PICCO RESINS (Harwick Standard Chem). Gồm hàng loạt nhựa từ thể lỏng lênh đến thể đặc có độ nóng chảy hay độ mềm từ 10°C, 25°C, 35°C, 55°C, 75°C, 100°C, và 115°C; có tỷ trọng từ 1,03 đến 1,15.

CUMAR RESIN (Allied Chemical, phân viện hóa học chất dẻo và than đá), gồm cumar resin P 10 (trạng thái lỏng sệt, độ mềm chảy 7 – 16°C,  $d = 1,080$ ), P 25 (sệt, chảy từ 20 – 28°C,  $d = 1,085$ ), RH (thể đặc, mềm chảy 67 – 74°C,  $d = 1,090$ ), T (thể đặc, mềm chảy 109 – 117°C,  $d = 1,080$ ), V (nóng chảy 109 – 117°C,  $d = 1,135$ )...

BUNAREX RESINS (Harwick Standard Chem) thể đặc có độ nóng chảy từ 100 – 115°C,  $d = 1,15$ ,...

– *Công dụng trong cao su:*

Các chất nhựa này đầu tiên được áp dụng vào cao su thiên nhiên, sau đó mới phát triển qua các loại cao su tổng hợp.

Độ phân tán của chúng trong các hỗn hợp cao su tùy thuộc chủ yếu vào độ nóng chảy và thành phần của nhựa, tổng quát:

– Những phẩm mềm, sệt hay dẻo vừa được dùng như chất hóa dẻo vừa cho tính keo dính được cho vào các hỗn hợp cần tạo hình (nóng chảy dưới 50°C). Chúng có tính hòa tan được lưu huỳnh và góp phần vào việc làm cho hỗn hợp được đồng nhất, phân bố các chất phụ gia đều, cũng vừa cải thiện các đặc tính cao su lưu hóa. Thường thường phẩm nhựa này được thay thế cho hắc ín, nhựa thông.

– Những phẩm cứng hay đặc vừa có chức năng hóa dẻo vừa có chức năng pha loãng.

– Những phẩm trung gian (không mềm, không cứng quá) giúp dễ xử lý ban đầu và cho ra cao su lưu hóa mềm dẻo.

Vài phẩm đa phân hóa (như NEVILLE RESINS) góp phần vào tăng cường lực cao su mà không làm giảm độ nhớt một cách đáng kể; chúng thường làm biến đổi cường lực của cao su, bởi tính dễ dàng phân tán ở công đoạn cán luyện. Cao su lưu hóa thì cứng hơn và module thì cao hơn.

Tất cả các chất nhựa này có khuyết điểm là ảnh hưởng đến độ giòn ở các nhiệt độ thấp cũng như sức chịu ánh nắng kém.

Độ đục mờ của nhựa coumarone indene giúp ta tiên liệu được độ phân tán của nó trong hỗn hợp cao su: một dung dịch nhựa trong dầu sẽ bị hóa mờ đục khi làm nguội. Trong các hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên, thì cao su tổng hợp butadiene-styrene hay cao su Nitrile có độ mờ càng cao, sẽ cho tác dụng hóa dẻo cao su càng ít nổi bật; các hỗn hợp càng cứng, module càng cao, thì sức chịu kéo dãn và độ dãn dài càng thấp. Chính các nhựa hòa tan có độ mờ thấp mới có tác dụng làm mềm hỗn hợp cao su nổi bật hơn. Trên 100°C, nhựa sẽ trở nên khó phân tán.

Nhựa coumarone indene được cho trực tiếp vào cao su khi hỗn hợp được chế tạo qua máy nhồi 2 trực, nó sẽ giúp cho công việc hóa dẻo được dễ dàng và rút ngắn qui trình chế tạo hỗn hợp. Nếu chế tạo hỗn hợp (nhồi trộn cao su với các chất phụ gia, chất độn) được thực hiện ở máy nhồi nội (như máy Banbury) thì cần cho nhựa mềm dẻo sẽ phân tán được dễ dàng ở dưới 60°C, trong lúc những phẩm cứng hơn thì cần phải nhồi nóng trên 65°C.

Tổng quát, nhựa coumarone indene có tác dụng làm chậm sự lưu hóa trong cao su thiên nhiên và các cao su tổng hợp butadiene-styrene, do đó khi dùng chất hóa dẻo này ta cần chỉnh (tăng liều) chất xúc tiến lưu hóa. Tác dụng làm chậm lưu hóa này góp phần vào việc tránh cho các hỗn hợp không phải trải qua xử lý ban đầu hay được tồn trữ không bị “chín” (lưu hóa) sớm (còn gọi là “chết”) mặc dù ta có tăng tỉ lệ chất lưu hóa lên.

Trong cao su thiên nhiên, chúng ảnh hưởng tốt đến hóa tính, do đó đây là chất dùng để thay thế cho nhựa thông colophane rất tốt. Sức chịu xé rách lúc nóng rất tốt, đặc biệt rất tốt cho các quá trình đúc các khuôn hình chịu nén mạnh. Các cơ lý tính cao su lưu hóa mà chúng có ảnh hưởng tối, xem bảng so sánh các chất hóa dẻo khác nhau trang 453

Trong cao su tổng hợp butadiene-styrene, chúng cải thiện được sức chịu kéo dãn, xé rách và nứt rạn “động”.

Bảng sau đây giúp ta so sánh các đặc tính ảnh hưởng đến một hỗn hợp căn bản là cao su butadiene-styrene độn với 40% khói HAF của các chất hóa dẻo nhựa coumarone, colophane và hắc ín gỗ thông (pine tar) dùng với liều 10% tính theo khối lượng cao su:

|  | KHÔNG<br>CÓ<br>CHẤT<br>HÓA<br>DẺO | COUMARONE<br>AX<br>(Lỏng<br>sệt) | COUMARONE<br>BHF<br>(chảy ở<br>65°C) | COUMARONE<br>HBF<br>(nóng<br>chảy<br>125°C) | NHỰA<br>THÔNG<br>(colophane) | HẮC ÍN<br>GỖ<br>THÔNG<br>(pine tar) |
|--|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------|-------------------------------------|
| - Độ dẻo Williams,                     | 4,16                              | 3,52                             | 3,65                                 | 3,63  | 3,44                         | 3,85                                |
| - Lưu hóa tốt nhất...                  | 8 min                             | 11 min                           | 11 min                               | 11 min                                      | 15 min                       | 11 min                              |
| - Độ bền kéo đứt (kg/cm <sup>2</sup> ) | 232                               | 252                              | 252                                  | 280   | 255                          | 243                                 |
| - Module ở 300% (kg/cm <sup>2</sup> )  | 192                               | 98                               | 116                                  | 132   | 106                          | 98                                  |
| - Độ bền xé rách (kg/cm <sup>2</sup> ) | 43,5                              | 53,5                             | 48                                   | 60  | 54                           | 48                                  |

Trong cao su Nitrile (butadiene-acrylonitrile) có lượng chất hóa dẻo ester cao, sự hiện diện của nhựa coumarone cần thiết để làm giảm bớt tác dụng gây trơn của những ester này. Các tính

chất cơ lý đạt được tốt, module thấp và độ chịu ánh nắng mặt trời, dầu và dung môi được cải thiện.

Trong neoprene, chúng được dùng trong các hỗn hợp chịu cọ xát và các hỗn hợp chịu dầu.

Sau cùng, trong cao su butyl và thiokol, chúng cải thiện được tính keo dính trong hỗn hợp sống.

### ***III.2.3. Hắc ín than đá (và dầu hắc):***

Hắc ín than đá và dầu hắc (brais) là một trong các chất hóa dẻo được sử dụng khởi đầu trong cao su. Hiện nay, dần dần người ta đã thay thế bằng những chất khác có nguồn gốc từ dầu mỏ. Sự thay thế này chủ yếu là do mùi của hắc ín than đá truyền vào hỗn hợp cao su cũng như do bản chất acid của chúng làm chậm lưu hóa.

– Sản phẩm hắc ín than đá là do sự đốt cháy than từ than đá (hầm) trong những bình kín. Bản chất của hắc ín đạt được tùy thuộc vào bản chất của than mà chúng cho ra. Về thành phần, hắc ín tùy thuộc chủ yếu vào nhiệt độ chưng cất.

Hắc ín từ nhiệt độ chưng cất thấp ( $500^{\circ}\text{C}$ ) thì giàu paraffin và phenol thượng hạng.

Hắc ín từ nhiệt độ chưng cất cao ( $900 - 1200^{\circ}\text{C}$ ) thì giàu hydrocarbon phương hương.

Những hắc ín giàu hydrocarbon phương hương (như sản xuất tại Pháp) có độ đặc thay đổi từ lỏng đến sệt là những chất hóa dẻo cho cao su thiên nhiên hay tổng hợp rất tốt nhưng chúng có khuyết điểm là làm hạ thấp cơ lý tính của cao su lưu hóa. Chúng ảnh hưởng đến tính keo dính vào cao su sống và cải thiện được độ xé rách ở nhiệt độ cao của cao su lưu hóa.

Vài loại hắc ín được tinh luyện tốt hơn và được đa phân hóa (tại Mỹ) là những chất hóa dẻo tốt, không gây hại tới các đặc tính của sản phẩm cao su hoàn tất.

– Dầu hắc (brais): là phần thải của sự chưng cất hắc ín, gồm có 3 loại chính sau đây:

1.– Dầu hắc mềm: dính, chảy trong khoảng 35 – 50°C.

2.– Dầu hắc trung: hóa mềm ở 60°C và chảy ở 70°C.

3.– Dầu hắc cứng: giòn, hóa mềm ở 80 – 85°C và chảy từ 90-100°C

Dầu hắc có màu nâu sậm đến đen, có mùi hắc ín nồng. Được dùng làm chất hóa dẻo cho cao su, không phân biệt là cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp; chúng dễ dàng hóa dẻo cao su và cải thiện xử lý ban đầu của các hỗn hợp. Chúng không tác dụng tới quá trình lưu hóa và ảnh hưởng đến các vật dụng cao su đúc khuôn (vật dụng hoàn tất) để cho một hình dáng đẹp.

### *III.3. CHẤT HÓA DẺO CÓ NGUỒN GỐC TỪ DẦU MỎ*

Chất hóa dẻo dẫn xuất từ dầu mỏ thì nhiều vô số kể mà ta không thể nào liệt kê hết vì cấu tạo và thành phần hóa học của chúng cực kỳ thay đổi. Tổng quát ta phân thành 4 nhóm như sau:

- Các loại dầu.
- Các chất tạo tính trơn (ta đề cập tới chất sáp).
- Các loại nhựa đạt được từ sự đa phân hóa.
- Các loại asphalte và bitume (hắc ín rải đường).

#### *III.3.1. Dầu:*

Tất cả các dẫn xuất dầu mỏ đều được dùng như chất hóa dẻo trong cao su, đó là những loại dầu được sản xuất có mức tiêu thụ lớn.

Trên thị trường có rất nhiều loại và ta có thể phân theo cấu tạo của chúng thành 4 loại sau:

- a.– Các chất dầu có cấu trúc paraffinic.
- b.– Các chất dầu có cấu trúc naphthenic.
- c.– Các chất dầu phuơng hương chiếm ưu thế.
- d.– Các chất dầu có cấu trúc phuơng hương.

Sự phân loại này hoàn toàn có tính cách chỉ định vì trong các loại dầu chủ yếu đều có cấu trúc hóa hợp từ 2 hay 3 trong những chuỗi này. Chẳng hạn như SUNDEX 53 (của Sun Oil Cty) có 28 nguyên tử carbon mà trong đó 10 carbon tạo cấu trúc phương hương, 8 tạo cấu trúc naphthenic và 10 tạo cấu trúc paraffinic.

Trong các loại dầu thường dùng nhất, số nguyên tử carbon ứng với các cấu trúc khác biệt này có thể thay đổi theo các tỉ lệ sau:

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| Tỉ lệ C phương hương từ | 0 – 50%  |
| Tỉ lệ C naphthenic      | 20 – 45% |
| Tỉ lệ C paraffinic      | 20 – 75% |

Chính các cấu trúc phương hương và naphthenic là những cấu trúc được khảo cứu nhiều nhất trong các chất hóa dẻo.

Tổng quát, người ta đòi hỏi một loại dầu có phân tử khói (xác định theo độ nhớt và tỉ trọng) và tính bay hơi đều cùng thấp. Các loại dầu có phân tử khói thấp đều có tính tạo trơn tốt, nhưng chúng lại có tính bay hơi quá mạnh, trong lúc dầu có phân tử khói cao lại có tính trơn trung bình nhưng có lợi là ít bị bay hơi. Như vậy người ta phải cân bằng hai tính chất này.

### III.3.1.1. Dầu có cấu trúc paraffinic:

Các chất dầu paraffinic chỉ có chức năng là tạo trơn trong cao su. Chúng không có tác dụng hóa dẻo, bởi vì chúng chỉ giữ được rất ít ở mạng polymer.

Chúng phân tán vào cao su khó khăn, nhưng sẽ dễ dàng nhồi trộn chất độn vào sau, trong qui trình chế tạo hỗn hợp.

Các cơ lý tính nói chung đều bị hạ thấp, nhưng ở các nhiệt độ thấp, độ uốn cong của cao su lưu hóa dùng chất dầu có cấu trúc này thì tốt hơn những chất dầu naphthenic hay aromatic. Đây là loại dầu không có độc tính, do đó chúng là chất hóa dẻo được chọn dùng để chế tạo các vật dụng cao su dùng trong thực phẩm và dược phẩm.

Các chất dầu này không thể dùng được trong cao su neoprene vì điểm aniline của chúng quá cao. Ngược lại chúng là chất hóa dẻo rất tốt cho cao su butyl do chúng đã bão hòa. Thường thường người ta dùng chúng cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp butadiene-styrene.

Về các đặc tính mà chúng ảnh hưởng đến cao su so với các chất hóa dẻo khác, ta có thể xem bảng so sánh các tính chất mà các chất hóa dẻo ảnh hưởng đến một hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên và căn bản là butadiene-styrene, được độn 80% khói MPC: bảng 1 và 2 trang 453 và 454.

Những chất hóa dẻo thuộc loại này ta có thể kể tới các chất dầu trắng hay dầu vaseline, dầu paraffin v.v...

### III.3.1.2. Dầu có cấu trúc naphthenic:

Đó là những chất hóa dẻo có công dụng tổng quát. Tác dụng hóa dẻo của chúng là nhờ vào sự hiện diện của nhân vòng và chúng trộn vào cao su không khó khăn.

Tất cả những chất có cấu trúc vòng đều là những chất ảnh hưởng đến hỗn hợp cao su các đặc tính tốt hơn hết. Sức chịu oxy hóa tốt, độ bền nhiệt nằm khoảng giữa độ bền nhiệt của dầu paraffinic và dầu phương hương. Sự phát nhiệt, sức chịu chém bạt (như trường hợp vỏ xe) và ma sát nói chung đều rất tốt.

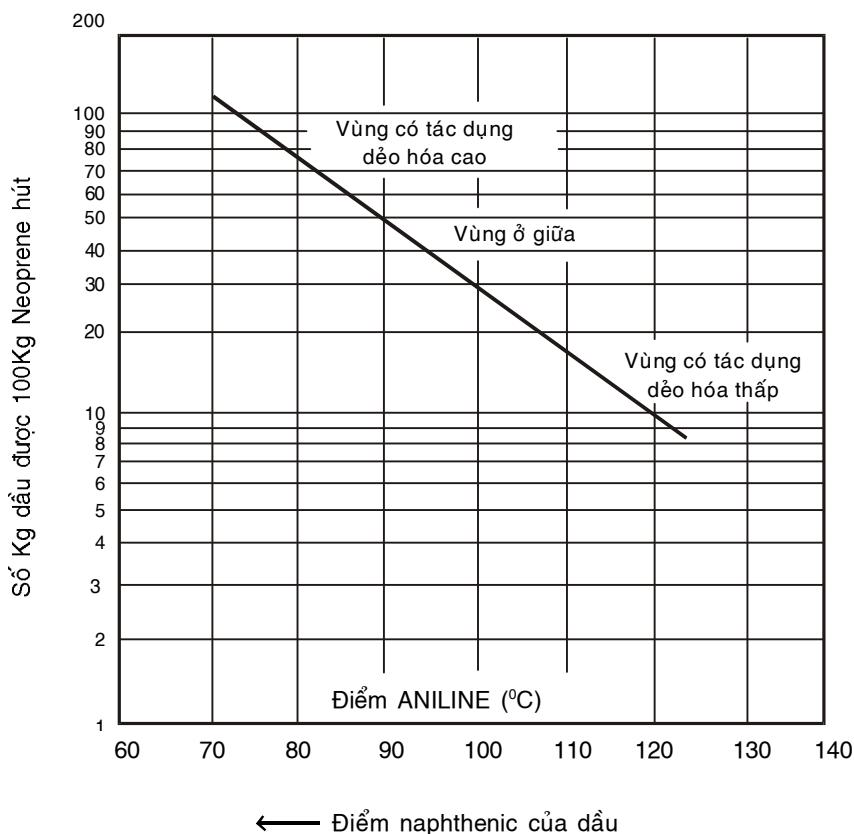
Những phẩm có độ nhớt thấp đều có độ bay hơi tương đối cao. Chính những dầu có độ nhớt cao hơn được dùng để chế tạo vài loại cao su butadiene-styrene giàu dầu.

Công dụng của dầu naphthenic đặc biệt được phát triển cho cao su tổng hợp. Chúng là những chất hóa dẻo tốt của neoprene: Neoprene càng hút lấy dầu bao nhiêu, điểm naphthenic càng nổi bật và điểm aniline càng thấp bấy nhiêu như bảng kết quả thử nghiệm sau đây: (với neoprene có độ nhớt cao, người ta chuộng dùng loại dầu phương hương hơn).

– Tên thương mại dầu loại naphthenic.

CIRCOSOL 2 XH (Sun Oil): trạng thái lỏng màu xanh nhạt (xanh lục), tỉ trọng  $d = 0,95$  ( $0,9483$ ), độ nhớt ở  $99^{\circ}\text{C}$  là 83 sec. Điểm aniline:  $174^{\circ}\text{F}$  ( $79^{\circ}\text{C}$ ).

CIRCOSOL NS (Sun Oil Ltd.): Thể lỏng màu nhạt, tỉ trọng  $d = 0,93$  ( $0,9279$ ). Độ nhớt ở  $210^{\circ}\text{F}$  ( $99^{\circ}\text{C}$ ): 61 sec. Điểm aniline:  $179^{\circ}\text{F}$  ( $82^{\circ}\text{C}$ ).



CIRCOLIGHT PROCESS AID (Sun Oil): thể lỏng màu nhạt, tỉ trọng  $d = 0,92$ , độ nhớt ở  $38^{\circ}\text{C}$  là 156 sec, điểm aniline:  $156^{\circ}\text{F}$ . SHELLFLEX (Shell Oil): Shellflex 212, thể lỏng màu nhạt không mùi, tỉ trọng  $d = 0,9$ , độ nhớt ở  $100^{\circ}\text{F}$  ( $38^{\circ}\text{C}$ ) là 105 SSU; Shellflex 292:  $d = 0,91$ , độ nhớt ở  $100^{\circ}\text{F}$  là 213 SSU, Shellflex 412:  $d = 0,915$ , độ nhớt ở  $100^{\circ}\text{F}$  là 560 SSU; Shellflex 732:  $d = 0,92$ , độ nhớt ở

210<sup>0</sup>F (99<sup>0</sup>C) là 98SSU,... (Shellflex 274 gồm hydrocarbon naphthenic và phương hương), v.v...

### III.3.1.3. Dầu có cấu trúc phương hương chiếm ưu thế:

Đó là những dầu có cấu trúc đa số là dẫn xuất phương hương, ngoài ra còn có các cấu trúc khác mà thường là các dẫn xuất naphthenic và đôi khi là các dẫn xuất chưa no.

Đó là những loại dầu có độ nhớt thay đổi, tỉ trọng và điểm aniline thấp. Những dầu lèn hơn thì có chức năng pha loãng, những dầu ít lèn hơn là những chất hóa dẻo ưu việt, chúng cũng dễ dàng trong xử lý ban đầu.

Các chất dầu này được dùng rất nhiều cho cao su thiên nhiên cũng như cho cao su tổng hợp. Chúng rất dễ cho vào cao su và ta có thể trộn vào cho đến 50% trong các cao su tổng hợp mà không gây hại cho các cơ lý tính của cao su lưu hóa.

Trong cao su sống, chúng cải thiện được sự phân tán của các chất độn và có ảnh hưởng đến tính keo dính của các hỗn hợp.

Do chúng chưa no, nên vài chất dầu này đã làm chậm lưu hóa; vì thế ta cần phải chỉnh liều chất xúc tiến lưu hóa trong công thức cho đúng và nên tăng hàm lượng lưu huỳnh lên một chút.

Tổng quát, chúng ảnh hưởng đến cơ lý tính cao su lưu hóa, cao su thiên nhiên cũng như cao su tổng hợp. Trong trường hợp cao su butadiene, chúng cải thiện đáng kể về “độ trễ” trung bình của các hỗn hợp độn nhiều khói carbon đen. Trong neoprene, chúng cải thiện được độ uốn cong, làm chậm cứng và kết tinh của cả hỗn hợp cao su sống và cao su lưu hóa.

Chúng cũng được dùng cho vài cao su tổng hợp butadiene-styrene có độ nhớt mooney cao.

Ta có thể xem cơ lý tính của cao su lưu hóa mà chúng truyền vào so với những chất hóa dẻo khác, trong cùng một hỗn hợp cǎn bản là cao su thiên nhiên (tờ xông khói) và trong hỗn hợp cao su butadiene-styrene, cả hai đều được độn 80% khói MPC. (Nhóm dầu

này được các hãng cao su sử dụng phổ biến trước năm 1975).

Các chất dầu nhom này có tên thương mại điển hình là:

NAFTOLENE (Đức);

NAPHTOLENE (Mỹ);

DUTREX (Cty Shell) gồm DUTREX 419 (chất dầu lèn, màu sậm, độ nhớt ở 100°F (38°C) là 510 SSU, ở 210°F (99°C) là 47 SSU); Số 726 (độ nhớt ở 210°F là 83 SSU); số 739 (độ nhớt ở 210°F là 97 SSU); số 757 (độ nhớt ở 210°F là 115 SSU); số 786 (độ nhớt ở 210°F là 150 SSU); số 787 (độ nhớt ở 210°F là 150 SSU); số 896 (độ nhớt ở 210°F là 265 SSU),... tất cả đều có tỉ trọng lấy trung bình  $d = 1$  (từ 0,994 đến 1,014).

RAVOLENS (Anchor Chem);

NUSO 90 (Esso Standard);

SUNDEX 53, 170, 1585 (Sun Oil);

MOBILSOL K (Mobil Oil); v.v...

#### III.3.1.4. Dầu có cấu trúc phương hương:

Nhom dầu này gồm những chất dầu có tỉ lệ hydrocarbon phương hương trên 90%.

Việc sử dụng chúng thường có giới hạn, vì chúng dễ bị biến đổi do sự oxy hóa và do chúng bay hơi mạnh (ngược lại ở các nhiệt độ thấp, chúng trở nên quá lèn nhầy, và ảnh hưởng xấu đến cơ lý tính của hỗn hợp cao su).

Thường được dùng cho các ứng dụng đặc biệt chẳng hạn như hóa dẻo các loại neoprene có độ nhớt cao, loại WHV hay còn dùng để chế tạo vài loại butadiene-styrene giàu dầu.

Đôi khi để giảm bớt tính dễ oxy hóa cũng như để cải thiện độ lão hóa của các hỗn hợp cao su, người ta hòa trộn những dầu này (hoặc dùng phối hợp) với một dầu paraffinic hoặc với dầu naphthenic (được chuộng hơn dầu paraffinic).

Các chất dầu loại này ta có thể kể tới:

DUTREX 20 (Cty Shell);

CALIFUX TT (Cty Golden Bear Oil);

SUNDEX 85 (Cty Sun Oil);...

### *III.3.2. Sáp: Cire (Pháp), Wax (Anh, Mỹ).*

Các chất sáp dẫn xuất từ dầu mỏ có thể được xem như là các chất dầu có nhiệt độ nóng chảy ở trên nhiệt độ bình thường; do đó có lẽ ta không nên gọi là “sáp” nhưng vì những thể này có những tính chất tương tự gần với tính chất của “sáp”, vì thế người ta vẫn gọi là “sáp”.

Các chất sáp dẫn xuất từ dầu mỏ thu được từ những phân đoạn cuối của quá trình chưng cất dầu thô và chủ yếu chúng được tạo ra từ những hydrocarbon no có phân tử khối cao. Chúng có 4 dạng:

a.– Dạng “petrolatum”;

b.– Sáp paraffin;

c.– Dạng “ozokerite” (ngày xưa gọi là sáp thiên nhiên);

d.– Sáp tinh thể nhỏ.

Tác dụng hóa dẻo của các dạng sáp này không đáng kể, nhưng chúng dễ dàng trong việc xử lý ban đầu cao su vừa giúp cho hỗn hợp cao su tránh bị dính vào các trục máy nhồi, cán và dễ dàng trong công đoạn cán luyện (định hình).

Trong cao su lưu hóa, tổng quát chúng làm giảm độ kéo dãn và module (lực kéo ở một độ dãn đã định) nhưng độ dãn dài và độ cứng thì ít bị biến đổi.

Chúng có tác dụng tốt tới sự lão hóa của cao su lưu hóa vì chúng tan ít trong cao su, kết tinh thành một lớp váng cực mỏng ở bề mặt của cao su lưu hóa, do đó chúng bảo vệ phòng chống được tác dụng của ánh nắng mặt trời và chống được những nút rạn “tĩnh” (đây là một tác dụng tốt, nên ta thường dùng chúng

trong việc phối hợp với các chất phòng lão có tác dụng chống ozone, để chống ánh nắng cho cao su lưu hóa, xem chương Chất phòng lão cho cao su lưu hóa.

### III.3.2.1. "Petrolatum": (Petroleum)

Chất này còn được gọi là "gel dầu mỏ" tương tự như vaseline, là chất đạt được từ những cặn dư của quá trình chưng cất dầu thô (chất còn lại sau khi chưng cất dầu mỏ ở chân không).

Đây là một chất thể bán đặc được cấu tạo bởi những sản phẩm mềm của các hydrocarbon loại paraffinic, khối rất sệt như mật, màu hơi vàng, không tan trong nước, rượu; tan được trong ether, carbon disulfide, benzene; tỉ trọng 0,82 – 0,85; chảy ở 38 – 54°C.

### III.3.2.2. Sáp paraffin: (Cire de paraffin, paraffin wax)

Sáp này thu được từ những chất cặn như dầu chưng cất ở nhiệt độ cao.

Lượng dùng cho cao su rất thấp vì tính tan được trong cao su của nó còn yếu hơn dầu paraffin. (Xem chương Chất phòng lão cho cao su lưu hóa).

### III.3.2.3. Ozokerite:

Ngày xưa người ta gọi "ozokerite" là sáp thiên nhiên vì nó được tìm thấy trong vài mỏ carbon bitumineous hiếm, có cấu tạo giống như sáp paraffin. Kế đó người ta gọi "ozokerite" là những chất chưng cất ở trên phân đoạn của paraffin, được tinh khiết hóa cho ra một chất sáp màu trắng, có cấu trúc tinh thể hay vi tinh thể tùy theo độ tinh khiết, nóng chảy từ 65 – 80°C.

Cần nói rõ ozokerite thiên nhiên hiện nay không còn được sử dụng làm chất hóa dẻo cho cao su nữa.

Về ozokerite dẫn xuất từ dầu mỏ có tính tương hợp với cao su cao hơn paraffin. Ngoài ra nó có lợi hơn ozokerite thiên nhiên ở điểm nó có màu trắng, trong lúc loại thiên nhiên thì có màu vàng.

### III.3.2.4. Sáp vi tinh thể:

Đó là chất từ sáp ozokerite nhưng có độ tinh thiết cao hơn.

Tinh thể nhỏ hơn tinh thể to của paraffin (sáp). Phân tử khối cao hơn nhiều phân tử khối của sáp paraffin. Độ đặc thay đổi từ trạng thái mềm đến trạng thái chắc và cứng. Độ nóng chảy vào khoảng từ 60 – 95°C. So với sáp paraffin, chúng kéo thành sợi được, uốn cong được và dính hơn. Khả năng giữ lại dung môi của chúng thì cao hơn.

Trong cao su, chúng làm tăng độ dính các hỗn hợp cao su ở trạng thái sống, giúp cho cao su dễ chảy trong khuôn và cho sản phẩm hoàn tất một hình dáng đẹp. Chúng cũng tương hợp được nhiều với cao su butyl.

### *III.3.3. Nhựa:*

Tổng quát, đó là những sản phẩm từ sự đa phân hóa đơn phân tử (monomer) có nguồn gốc từ dầu mỏ, bản chất là cấu trúc phương hương được bão hòa nhiều hoặc ít.

– *Vài tên thương mại nhựa dẫn xuất từ dầu mỏ:*

RESINEX RESINS; PICCOCIZER (Harwick Standard Chem.);

PICCOPALE RESINS (Harwick Standard Chem.);

VELSICOL (VELSICOL GE-9 RESIN Velsicol Chem.); v.v...

– *Tính chất và công dụng:*

Những chất nhựa này hiện diện ở trạng thái lỏng nhầy hoặc trạng thái đặc nhiệt dẻo, thể hiện đặc tính qua tính không dẫn điện đặc biệt cao trong trường hợp của các chuỗi chi phương vì cấu trúc của chúng là hydrocarbon, do đặc tính này mà chúng được dùng cho các hỗn hợp cách điện.

Đây là những chất hóa dẻo tốt cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp, chúng làm tăng độ dẻo nhưng không làm giảm cơ lý tính. Chúng dễ dàng khuếch tán các chất độn, thể hiện qua việc tăng độ kéo dãn và độ chịu xé rách (ta nên nhớ là một chất độn tăng được cường lực cao su lưu hóa với điều kiện là chúng phải phân tán tốt trong cao su). Độ chịu uốn cong và vết chém lan

rộng lớn (như trường hợp vỏ xe) đều được cải thiện trong những hỗn hợp cao su chứa nó. Dùng chất hóa dẻo này, hỗn hợp cao su lưu hóa cũng chịu được lão hóa do phân tử khối của chúng cao, những chất đa phân hóa này thì bền và bay hơi rất ít. Tổng quát, những loại nhựa này hầu như không dùng ở nước ta vì phải nhập và giá của chúng hơi đắt.

#### ***III.3.4. “Asphalte” và dầu hắc rải đường bitume:***

Chất hóa dẻo này được phân biệt thành hai loại: chất thiên nhiên có ở trạng thái mỏ, đó là Asphaltes (Asphalts) và các chất có từ chưng cất dầu mỏ, đó là “Bitume” (Petroleum Asphalts).

Các “asphalte” cũng như “bitumes” (gọi theo Pháp) hay “asphalts” cũng như “petroleum asphalts” (gọi theo Mỹ) là chất hóa dẻo cao su thường được dùng để thay thế hắc ín than đá.

##### **III.3.4.1. Asphaltes:**

Là những khoáng chất thiên nhiên có lẫn bitume ít hoặc nhiều. Người ta biểu thị đặc tính hàm lượng bitume qua tính hòa tan của khoáng chất trong carbon disulfide ( $CS_2$ ) (bitume nguyên chất tan được hoàn toàn trong carbon disulfide).

Tại Âu – Mỹ, phẩm được dùng trong cao su là “GILSONITE” đó là một asphalte thiên nhiên ở Bắc Mỹ, có tính tan được trong carbon disulfide cao tới 99%.

Gilsonite có dạng cục màu đen hay bột màu nâu sậm, những phẩm khác nhau được phân biệt qua độ mềm của chúng.

Gilsonite thể hiện đặc tính qua độ nóng chảy cao, qua tính chịu acid và baz, tính không thấm nước và các tính chất về điện vượt trội.

Có lẽ không nên gọi asphaltes là chất hóa dẻo cao su mà nên gọi là chất pha loãng (diluant). Nó làm biến đổi ít hoặc làm tăng độ cứng của cao su lưu hóa và nâng cao tính chất điện. Người ta cũng dùng nó trong việc cải thiện tính không thấm nước hay sức chịu acid và baz của những hỗn hợp cao su.

Có thể nói những chất này hiện nay ít được dùng tới vì chúng có giá thành cao, ta có thể dùng những chất khác để thay thế tốt hơn.

Trong các asphaltes ta có thể kể tới tên thương mại của các Gilsonite hóa dẻo có ở Mỹ như WILMEX M-4 (Wilmington Chemical) dễ dàng cho xử lý ban đầu và hóa dẻo hỗn hợp cao su.

### III.3.4.2. Bitumes:

Người ta đã thu được các bitumes asphaltes hay dầu hắc, hắc ín dầu mỏ qua sự chưng cất vài dầu mỏ thiên nhiên giàu hydrocarbon asphaltes. Phân tử khói của chúng vào khoảng 500 ở những dầu có bitume cho đến 5.000 ở những hạng cao hơn. Đó là các hỗn hợp hydrocarbon paraffinic, naphthenic, diene, phương hương và các hợp chất nitro, sulfur và oxy hóa. Chúng nằm trong loại thể keo hữu cơ và các polymer có phân tử khói thấp.

Về phương diện cơ học, những nghiên cứu đã chứng tỏ bitume có thể là một chất thể đặc có tính chất đàn hồi, hoặc thể thuần túy nhầy hoặc thể bán nhầy bán đặc. Ta có thể áp dụng nó với mọi đặc tính của các polymer nhiệt dẻo.

Trong thực tế, người ta phân biệt bitume từ sự chưng cất trực tiếp, quen gọi là bitume C và các bitume được biến đổi qua quá trình thổi nóng (oxy hóa) quen gọi là bitume D.

Chất cấu tạo là asphalten (thể đặc) và malten (chất lỏng như dầu) mà tỉ lệ asphalten càng cao thì bitume sẽ càng cứng.

Những phẩm được dùng cho cao su là:

**1. Các bitume (gọi đúng) ở trạng thái cứng hoặc bán cứng hay mềm.** Chúng biểu hiện đặc tính qua độ mềm thay đổi từ 35–45°C và qua độ thẩm thấu của chúng.

Tổng quát, bitume góp phần vào xử lý ban đầu và khuếch tán của các chất độn. Thường thì chúng có chức năng như là chất pha loãng, hạ giá thành của hỗn hợp cao su. Tổng quát, chúng làm chậm lưu hóa một chút, làm cho các vật dụng đúc khuôn có một hình dáng đẹp. Dùng chúng với lượng thấp cho đến 20%,

chẳng những chúng không làm biến đổi cơ lý tính của cao su lưu hóa, mà còn cải thiện được độ kéo dãn, xé rách, uốn cong và lão hóa trong vài trường hợp.

Ngược lại với asphaltes thiên nhiên, hắc ín dầu mỏ (brais de pétrole) là những chất cực rẻ tiền, có thể sử dụng như chất pha loãng.

**2.** Những chất cứng và giòn chủ yếu được dùng như chất pha loãng cao su; chúng cải thiện được cơ tính, hóa cứng các hỗn hợp cao su. Tính tương hợp của chúng có giới hạn trong cao su thiên nhiên.

**3.** Những chất mềm dễ dàng cho việc xử lý ban đầu và hóa dẻo hỗn hợp cao su, chúng cải thiện được độ chịu acid và baz loãng. Loại này được dùng cho các hỗn hợp “ebonite”.

**4.** Chất lỏng hay rất nhầy được dùng để nâng cao độ dính keo tốt cho hỗn hợp cao su sống và dùng như chất hóa dẻo; chúng cải thiện được sự phân tán của các chất độn và độ chịu uốn cong.

Trong hai loại bitume, phân biệt theo thực tế thì bitume biến tính có thể nói là được chuộng dùng nhất, đó là bitume thổi hay oxy hóa (thường quen được gọi là bitume D) loại này còn được biết qua từ “Mineral Rubber”. Phẩm này được chế tạo bằng cách thổi luồng không khí qua asphaltes đang ở nhiệt độ cao trong một thời gian cần để đạt được độ mềm và độ xuyên thấu mong muốn. Kết quả là tính kéo sợi ở 0°C sẽ cao hơn và sức chịu lão hóa tốt hơn.

Các bitume oxy hóa nói chung không có tác dụng tới tính hóa dẻo cao su mà đặc biệt là giúp dễ định hình ép đùn. Chúng cũng dễ dàng khuếch tán chất độn và ngăn trở các hỗn hợp cao su dễ “chết” hay có tính “chín” sớm.

Trong vài phẩm bitume oxy hóa, do vẫn còn có độ chưa no trong phẩm này, một phần lưu huỳnh trong hỗn hợp lưu hóa sẽ bị hấp thu, cho nên ta cần chỉnh lượng chất lưu hóa trong công thức cho đúng.

Dùng với hàm lượng thấp, chúng ít làm biến đổi các tính chất của cao su lưu hóa. Trong khi đó, chúng lại cải thiện được độ bền xé rách, độ thấm nước, độ chịu acid và baz cũng như độ lão hóa.

Các tính chất mà chúng ảnh hưởng đến cao su so với những chất hóa dẻo khác, ta có thể xem bảng so sánh trang 453

Dùng lượng cao và đặc biệt là trong cao su thiên nhiên, chúng làm tăng được độ kéo dãn, uốn cong và xé rách.

Trong các hỗn hợp ebonite, chúng dễ dàng ép dùn và góp phần hoàn tất sản phẩm một hình dáng đẹp.

Vài tên thương mại của “bitume”:

BITUME D-3 ERGUM (Công ty Bitumes Spéciaux);

HARD ASPHALT (Standard Française des Pétroles);

BITUME 135/10 (Công ty Shell);

SOFTENER 20 (Cty Witco Chem.);

MINERAL RUBBER, HARD HYDROCARBON (Witco Chem.): bitume oxy hóa; v.v...

#### ***III.4. CHẤT HÓA DẺO TỔNG HỢP***

Trong nhóm này, ta có thể phân ra:

– Các chất hóa dẻo ester.

– Các chất nhựa, thể hiện qua:

a.– Các abietate, dù rằng chính là ester nhưng chúng hội đủ chức năng của một chất nhựa.

b.– Các polymer có phân tử khối thấp.

– Dẫn xuất của chlorine, chúng không ở trong mục nào của bảng phân loại tổng quát.

##### ***III.4.1. Chất hóa dẻo ester:***

Các chất hóa dẻo ester là những chất tổng hợp được chế tạo bằng cách cho một rượu phản ứng với một acid, tổng quát là

phản ứng của 2 chất hữu cơ. Rượu được dùng nhiều nhất là butanol, hexanol, octanol, capranol (rượu caprylic), glycol (rượu glycolic). Các acid được dùng thường là acid phthalic, phosphoric, sebacic, adipic, ricinoleic và azelaic. Qua những quá trình phản ứng của những chất này, ta sẽ thu được các ester khác nhau có một tầm quan trọng nhiều hoặc ít cho công nghiệp cao su.

Các chất hóa dẻo ester được áp dụng chủ yếu vào cao su Nitrile và neoprene. Chức năng chủ yếu của chúng là góp phần vào cải thiện cho các loại cao su có tính chất tốt. Tổng quát, người ta chỉ dùng các chất hóa dẻo này khi vấn đề dùng các chất hóa dẻo khác không giải quyết được, vì giá thành của chúng khá cao.

Có một số lợi ích về tính tương hợp, tính ổn định và tính chịu nhiệt độ thấp của chúng (xứ lạnh).

**1.–** Nhờ vào tính tương hợp, nhất là với cao su Nitrile hay neoprene, chúng không bị di chuyển ra ngoài sản phẩm (hiện tượng di chuyển).

**2.–** Do phân tử khối cao, trên 300, chúng không bị khô (không bay hơi) ở công đoạn đầu, vào lúc sử dụng vật dụng hoàn tất. Đây là tính ổn định của một chất hóa dẻo và tính này càng tốt hơn bao nhiêu thì phân tử khối càng cao bấy nhiêu. Những chất hóa dẻo biểu hiện đặc tính qua sức chịu nhiệt tốt khi phân tử khối đạt tới vào khoảng 400. Những chất hóa dẻo làm tăng độ chịu dung môi tốt khi phân tử khối đạt tới 2.000 hay hơn nữa. Thí dụ như sebacate butyl là acid sebacic được ester hóa bằng butanol có phân tử khối là 314, đó là một chất hóa dẻo cao su thường dùng ở các nhiệt độ thấp. Khi thay thế butanol bằng một rượu có phân tử khối cao hơn như octanol, ta thu được sebacate octyl có phân tử khối là 426, thể hiện đặc tính qua độ bền nhiệt. Nếu thay thế octanol (rượu octylic) bằng glycol, sản phẩm đa phân hóa sẽ có độ chịu dầu tốt.

**3.–** Những chất hóa dẻo này giúp hỗn hợp cao su tăng độ uốn cong rất cao ở nhiệt độ thấp. Ngược lại với điều mà ta có thể nghĩ

là độ dẻo của chất hóa dẻo không phù hợp với sự hạ nhiệt của hỗn hợp cao su.

Những yếu tố mà ta cần phải kể là: cấu trúc (các ester mạch thẳng có hiệu quả nhất) và nhất là độ nhớt. Khi một cao su ở nhiệt độ thấp thì chuyển động của các phân tử cao su sẽ chậm và chất hóa dẻo sẽ dễ dàng giúp các phân tử cao su di chuyển. Sự chuyển động càng dễ dàng bao nhiêu khi chất hóa dẻo càng ít nhầy bấy nhiêu. Tuy nhiên ở nhiệt độ thấp, nó có thể hóa nhầy cũng như hóa đặc, đó là nguyên do mà ta cần phải biết tới độ nhớt ở nhiệt độ thường và độ nhớt ở nhiệt độ sử dụng sản phẩm hoàn tất.

Vài loại chất hóa dẻo ester giúp tăng cường các tính chất tổng quát, ngược lại cũng có vài chất không thích hợp cho công dụng tổng quát, nhưng giúp cho hỗn hợp cao su các tính chất hoàn toàn đặc biệt, như độ chịu lạnh, tính khó cháy (ky hỏa), độ bền nhiệt v.v...

Sau đây chúng ta lần lượt khảo sát những chất hóa dẻo ester thường dùng là:

**a. Chất hóa dẻo ester có công dụng tổng quát:**

Trong loại này, thường dùng nhất là hai ester của acid phthalic và một ester của acid phosphoric;

**Phthalate:**

- *Phthalate dibutyl*:  $C_4H_9COO-C_6H_4-COO-C_4H_9$   
(M = 278)

Đây là chất hóa dẻo rất tốt của cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp và đặc biệt nhất là cao su Nitrile. Nó giúp giảm được thời gian hóa dẻo cao su, dễ dàng xử lý ban đầu và làm tăng được độ dẻo của các hỗn hợp cao su. Cao su lưu hóa có chứa nó thì mềm và uốn cong được.

Đồng thời, nó có khuyết điểm là rất bay hơi (khô), đó là nguyên nhân mà ta nên phối hợp cùng với một chất hóa dẻo nặng

hơn. Có thể nói vì nguyên nhân này mà người ta dùng phthalate dioctyl nhiều hơn.

Về lý tính, đây là chất lỏng như dầu không màu, không mùi hoặc có mùi rất yếu, tỉ trọng  $d = 1,04$ .

Vài tên thương mại:

RC PLASTICIZER DBP (Cty Rubber);

TETRAFLEX DBP (Cty National Polychemicals);...

• *Phthalate dioctyl*:  $C_8H_{17}-COO-C_6H_4-COO-C_8H_{17}$

( $M = 391$ )

Có ba phthalate từ rượu đơn phân tử  $C_8$  có tính chất tương đương với nhau: phthalate ethylhexyl, octyl thường là capryl.

Chính phthalate di-2-ethylhexyl được chuộng dùng nhất cho cao su và dùng như là phthalate dibutyl nhưng nó có lợi hơn phthalate dibutyl ở điểm là ít khô (ít bay hơi), tan ít trong nước và giúp hỗn hợp cao su có độ bền chịu lạnh tốt hơn. Nó có các tính về điện tốt, đặc biệt là ở những phẩm tinh khiết như GARBEFLEX DO-8C.

Trong cao su Nitrile, nó cải thiện được độ chịu kéo dãn, độ trẽ và độ uốn cong ở các nhiệt độ thấp (lạnh).

Về lý tính, đó là những chất lỏng như dầu, không màu, mùi đặc biệt dịu, tỉ trọng  $d : 0,983 - 0,989$ , độ nhớt ở  $20^{\circ}C$  là 88 cp, độ đông đặc  $-55^{\circ}C$ .

Vài tên thương mại của phthalate dioctyl:

DIOCTYL PHTHALATE (Food Machinery and Chem., Sherwin-Williams); DI (2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (Eastman Chem. Product); GARBEFLEX (C.P.C.S.);

ALAIFLEX F-3 (Péchiney);

ERVAFLEX (R.V.A.);

TETRAFLEX DOP (National Polychemical); RC PLASTICIZER DOP (Rubber);

### **Phosphate**

- *Phosphate tricresyl:*  $(CH_3C_6H_4O)_3PO$   
(M = 368)

Phosphate tricresyl là chất hóa dẻo chủ yếu của cao su tổng hợp. Nó thể hiện đặc tính qua tính khô (bay hơi) thấp và khả năng ky hỏa (khó cháy) của nó. Nó tăng cường cho hỗn hợp cao su các cơ tính tốt và độ lão hóa tốt do tính bay hơi ít của nó. Đôi khi người ta dùng phối hợp với một chất hóa dẻo khác để tác động được một tính chất đã định cho hỗn hợp cao su.

Công dụng của nó có giới hạn, một phần vì độ bền nhiệt thấp (lạnh) của nó kém và một phần do nó có độc tính không thích hợp cho mọi hỗn hợp cao su dùng trong ngành thực phẩm. Thật thế, phosphate tricresyl có cấu tạo là một hỗn hợp gồm 3 dẫn xuất o-, m- và p- mà dẫn xuất o- là chất độc.

Về lý tính, đó là chất lỏng như dầu, không màu, không mùi, bền và không bay hơi, pH trung tính, tỉ trọng từ 1,157 đến 1,173, nhiệt độ sôi ở áp suất 20 mmHg là 275°C, không tan trong nước, tan trong các dung môi hữu cơ thông dụng.

Vài tên thương mại của phosphate tricresyl: cũng như các ester khác, chất hóa dẻo ester này được gọi theo tên hóa học của nó hoặc được đặt tên như:

KRONITEX (Food Machinery and Chemical Cty); v.v...

### **b. Chất hóa dẻo ester có công dụng đặc biệt:**

Chất hóa dẻo dùng cho cao su chịu lạnh.

Các ester tăng cường cho cao su các tính chất tốt ở các nhiệt độ thấp thì rất nhiều mà thường dùng nhất là các sebaçate, adipate, phthalate, ricinoleate và vài phosphate.

### **Sebaçate**

Điển hình là sebaçate dibutyl:  $C_4H_9-COO-(CH_2)_8-COO-C_4H_9$  có phân tử khối M = 314. Đây là chất hóa dẻo ester chủ yếu dùng

cho cao su Nitrile, nó cũng tương hợp được với cao su thiên nhiên, hoặc các loại cao su tổng hợp khác. Ngoài tăng cường cho cao su tính chất ưu việt ở nhiệt độ thấp, nó thể hiện đặc tính qua tính không dẫn điện (nó truyền vào hỗn hợp cao su các cơ lý tính tốt); khuyết điểm của ester này là tương đối khô (tương đối bay hơi).

Đó là chất thể lỏng như dầu, không màu, trong, tỉ trọng  $d = 0,93 - 0,94$ ; sôi ở  $180^{\circ}\text{C}$ ; đông đặc  $-11^{\circ}\text{C}$ .

Chất hóa dẻo ester này được gọi theo tên hóa học của nó hoặc có tên thương mại như:

GARBEFLEX S-4 (C.P.C.S; Pháp);

MORFLEX 240 (Chas. Pfizer và Cty, Mỹ);...

**Phthalate:**

Dù là một chất hóa dẻo có công dụng tổng quát, phthalate dioctyl là một phthalate duy nhất thường dùng để tăng cường cho hỗn hợp cao su độ uốn cong tốt ở nhiệt độ thấp, đặc biệt là trong các hỗn hợp cao su Nitrile (xem phthalate dioctyl).

**Adipate:**

Tất cả adipate đều là những chất hóa dẻo tốt, dùng cho cao su chịu nhiệt độ thấp (nhiệt độ lạnh). So với sebacate, chúng có giá thành thấp hơn.

• *Adipate diisobutyl*:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$

( $M = 258$ )

Là một chất hóa dẻo ester chỉ dùng cho các cao su tổng hợp mà thôi như cao su butadiene-styrene, neoprene, cao su butyl, cao su Nitrile. Nó tăng cường cho các hỗn hợp cao su này các tính chất ưu việt ở các nhiệt độ thấp. Ngoài ra nó thích hợp dùng cho các hỗn hợp làm bao bì thực phẩm.

Tuy vậy, công dụng của nó vẫn bị giới hạn vì nó có tính khô (bay hơi) cao. Thường thì nên dùng phối hợp với một chất hóa dẻo polymer để hạn chế tính bay hơi.

Tên thương mại của chất hóa dẻo này điển hình là:

CABFLEX DIBA (G.L. Cabot);

DAREX DIBA (Dewey and Almy);...

• *Adipate dioctyl*:  $C_8H_{17}-COO-(CH_2)_4-COO-C_8H_{17}$ .

(M = 371)

Trong các dẫn xuất octyl, di-2-ethylhexyl adipate là chất thường được dùng nhiều nhất. Nó tương hợp được với cao su thiên nhiên và các loại cao su tổng hợp mà đặc biệt là với cao su Nitrile

So với ester dibutyl kể trên, nó ít khô hơn nhưng so với sebacate tương ứng thì nó khô hơn.

Chất này truyền vào các hỗn hợp cao su độ chịu nhiệt lạnh tốt và các tính về điện cũng tốt.

Tên thương mại của adipate dioctyl hay adipate di-2-ethylhexyl là:

GARBEFLEX A-8 (C.P.C.S.) Pháp;

ALIFLEX A-4 (Pechiney, Pháp);

ELASTOSANE O (Rhône-Poulenc, Pháp);

RC PLASTICIZER DOA (Rubber, Mỹ);

MORFLEX 310 (Chas. Pfizer Cty);

ELASTEX 60-A (Allied Chem.);

DIOCTYL ADIPATE (Kessler Chem.);...

• *Adipate dibutoxyethoxyethyl*:  $(C_4H_9OC_2H_4OC_2H_4COO)_2(CH_2)_4$

(M = 434)

Đây là chất rất ít bay hơi, tăng cường cho cao su lưu hóa độ uốn cong tốt ở các nhiệt độ thấp cũng như chịu tốt ở các nhiệt độ cao.

Tên thương mại chẳng hạn như PLASTIFIANT TP-95 của Thiokol Ltd.

**Azelate:**

Đây là các chất hóa dẻo của cao su tổng hợp và đặc biệt là cao su Nitrile.

- *Azelate dihexyl* hay azelate di-2-ethylbutyl:



Chất hóa dẻo ester này cho kết quả giống như adipate dioctyl, nhưng nó khô hơn (bay hơi hơn).

Tên thương mại của chất hóa dẻo này:

PLASTOLEIN 9050 DH-2 (Emery Industries);...

- *Azelate dioctyl*:  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO}-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{COO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$  ( $\text{M} = 413$ )

Trong các chất hóa dẻo này, thì dẫn xuất ethyl hexyl và iso-octyl là được chuộng dùng nhất. Độ khô (bay hơi) của chúng thì thấp hơn độ khô của adipate dioctyl.

Vài tên thương mại của chất hóa dẻo này:

PLASTOLEIN 9058 DO-2 (Emery Industries): dẫn xuất ethyl hexyl hay di (2-ethyl hexyl) azelate;

PLASTOLEIN 9057 D 102 (Emery Industries): azelate isooctyl;

CABFLEX D-102G (L. Cabot): azelate isooctyl;

MORFLEX 410 (Chas. Pfizer): azelate di-(ethyl hexyl);

#### **Phosphate:**

Một cách tổng quát, các phosphate tăng cường cho hỗn hợp cao su độ bền nhiệt thấp trung bình, trong khi đó 2 phosphate tăng cường cho hỗn hợp cao su độ bền lạnh tốt, đó là:

- *Phosphate tributoxyethyl*:  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$   
( $\text{M} = 398$ )

Chất hóa dẻo này chỉ dùng cho các loại cao su khô tổng hợp mà đặc biệt là cao su Nitrile, nó tăng cường cho hỗn hợp lưu hóa độ uốn (cong) dẻo ở các nhiệt độ thấp (độ lạnh) ngoài ra còn tăng cường cho hỗn hợp sống độ keo dính rất tốt. Những tính về kỵ lửa (khó cháy) của nó thì hơi kém hơn phosphate tricresyl.

Chất hóa dẻo ester này thường được biết qua tên thương mại:

KP-140 (Food Machinery and Chem., Ohio Apex);

REOMOL BJ (Geigy);...

- *Phosphate trioctyl*:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_3\text{PO}$   
(M = 434)

Trong các chất hóa dẻo này thì phosphate di-2-ethylhexyl là thường dùng nhất. Nó tăng cường cho hỗn hợp cao su các tính chất cơ học giống như phosphate tricresyl. Nó dùng được cho cao su thiên nhiên cũng như cao su tổng hợp, tăng cường độ uốn dẻo tốt ở các nhiệt độ thấp.

So với phthalate dibutyl nó ít khô hơn, do đó có độ bền nhiệt nóng tốt.

Chất hóa dẻo này được biết qua tên thương mại: TOP (Carbide and Carbon);...

#### Ester của acid béo

- *Ricinoleate*:

Các chất hóa dẻo ester này đáng kể là ricinoleate methyl, ricinoleate methyl acetyl, ricinoleate butyl acetyl và ricinoleate glyceryl triacetyl.

Các chất hóa dẻo này đều tương hợp với các loại cao su tổng hợp, chúng tăng cường độ uốn dẻo ở độ lạnh cao hơn phthalate dibutyl. Chúng làm cho các hỗn hợp cao su trơn (tác dụng trơn hóa), dễ dàng nhồi trộn các chất độn cũng như gia công về sau.

Tổng quát đó là những chất lỏng như dầu, có tỉ trọng  $d = 0,9 - 1$ .

Tên thương mại của các ester này được biết qua tên:

FLEXRICIN P-1 (Baker Castor Oil): ricinoleate methyl, dạng lỏng như dầu trong, màu rơm nhạt có mùi dầu rất yếu,  $d = 0,92 - 0,94$ , sôi  $225^\circ\text{C}$  ở áp suất 15 mmHg, độ nhớt 1,5 cp ở  $40^\circ\text{C}$  và 2,7 cp ở  $100^\circ\text{C}$ ; chỉ số acid là 4, chỉ số iod là 83 và chỉ số savon hóa là 179.

FLEXRICIN P-4 (Baker Castor Oil): ricinoleate methyl acetyl, chất lỏng trong, mùi dầu rất yếu,  $d = 0,94$ , đông đặc dưới  $30^\circ\text{C}$  âm, chỉ số acid từ 1-6, chỉ số iod là 73 và chỉ số savon hóa là 290.

**FLEXRICIN P-6** (Baker Castor Oil): Ricinoleate butyl acetyl, chất lỏng trong có mùi dầu rất yếu,  $d = 0,93\text{--}0,94$ ; sôi  $220^\circ\text{C}$  ở  $3\text{ mmHg}$ , chỉ số acid từ 1 đến 4,8; chỉ số iod 65 và chỉ số savon hóa 270.

**FLEXRICIN P-8:** (Baker Castor): Ricinoleate glyceryl triacetyl, chất lỏng màu rơm, trong, có mùi dầu rất yếu,  $d = 0,97$  chỉ số acid từ 0,2 đến 2; chỉ số iod 75 và chỉ số savon hóa 297;

v.v...

• *Oleate:*

Trong các chất hóa dẻo ester này, oleate butyl là quan trọng nhất, kế đó là các oleate diethylene glycol, oleate methoxyethyl và oleate phenoxy ethyl, mà chức năng thì giống như chức năng của các stearate.

**Ester khác:**

• *Methylene-bis-thioglycolate butyl:*

Đây là chất hóa dẻo rất tốt cho cao su Nitrile, nó tăng cường độ chịu lạnh tốt, độ đàn hồi cao và độ dính tốt cho hỗn hợp cao su sống.

Chất này cũng thích hợp dùng cho hỗn hợp latex ở dưới dạng nhũ tương.

– *Lý tính:* chất lỏng có tỉ trọng  $d = 1,09$  ở nhiệt độ  $20^\circ\text{C}$ , sôi từ  $185\text{ -- }190^\circ\text{C}$ . Đóng đặc dưới  $-70^\circ\text{C}$ .

– *Tên thương mại:*

PLASTICATOR 88 (Farbenfabrik Bayer) Đức;

PLASTIFIANT 160 (UCLAF, Pháp);

v.v...

– *Ghi chú:* ether benzilic tăng cường cho cao su Nitrile các tính chất về độ bền lạnh giống như chất này.

**Dicaprylate triethylene glycol:**

Trong cao su Nitrile, chất hóa dẻo này tăng cường các tính

chất chịu lạnh cao hơn các chất adipate. Chất hóa dẻo này được biết qua tên thương mại sau:

PLASTICIZER SC (Harwick Standard Chem.);

BISOFLEX 102 (British Ind. Solvents);

TG-8 (Rubber, Mỹ);...

Sau cùng ether dibutoxyethoxyformal được biết dưới tên PLASTIFIANT TP-90B (Thiokol).

**c. Chất hóa dẻo khó cháy:**

Các chất hóa dẻo tăng cường cho cao su lưu hóa tính khó cháy (ignifugeant), đó là các ester của acid phosphoric, tức là phosphate

• *Phosphate tricresyl*: chất hóa dẻo giúp cho cao su khó cháy, nó cũng được dùng như là chất hóa dẻo có công dụng tổng quát.

• *Phosphate tributyl*:  $(C_4H_9O)_3PO$  ( $M = 226$ )

Chất hóa dẻo ester này tương hợp được với cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp, ngoài tác dụng giúp cao su lưu hóa khó cháy, nó còn tăng cường tính chất khá tốt ở nhiệt độ thấp, nhưng nó thì tương đối khô.

Chất hóa dẻo này được gọi theo tên hóa học của nó hoặc có tên thương mại như:

GARBEFLEX PB (C.P.C.S; Pháp);...

• *Phosphate triphenyl*  $(C_6H_5O)_3PO$  ( $M = 326$ )

Là chất hóa dẻo chỉ tương hợp với cao su Nitrile và cao su butadiene-styrene, thể hiện đặc tính qua tính bền nhiệt ưu việt của nó (đến khoảng 400°C). Nó tăng cường hỗn hợp cao su các tính chất giống như phosphate tricresyl, nhưng độ chịu lạnh tốt hơn.

Chất hóa dẻo ester này thường được gọi theo tên hóa học của nó.

**Tóm tắt:**

Về độ chịu lạnh, bảng kết quả thử nghiệm sau đây giúp ta so sánh các chất hóa dẻo cải thiện được độ chịu lạnh (nhiệt độ thấp)

trong nhiều loại cao su khác nhau. Biết rằng hỗn hợp cao su thử nghiệm được độn với 50% khói đen EPC.

| Cao su   | Chất hóa dẻo và liều dùng (%)<br>(tính theo trọng khối cao su)   | Độ giòn<br>gãy của<br>hỗn hợp                               |
|--|--|---|
| - Thiên nhiên<br>(tờ xông khói)                    | Hắc ín gỗ thông (pine tar) ----- 3%<br>- Phosphate tributyl ----- 6%<br>- Sebaçate dioctyl ----- 6%  | -52,5°C<br>-55°C<br>-55°C                                   |
| - Butadiene-styrene<br>standard...(GR-S<br>Stand.) | - Dutrex ----- 5%<br>- Coumaron HBF -----<br>(nóng chảy cao) ----- 2%<br>- Ricinoleate methyl ----- 5%<br>- Phosphate tributyl ----- 5%  | -46°C<br>-46°C<br>-55°C<br>-56°C                            |
| - GR-S lạnh<br>(Krylène)                           | - Dutrex ----- 5%<br>- Ricinoleate methyl ----- 5%<br>- Phosphate tributyl ----- 5%  | -44°C<br>-55°C<br>-56°C                                     |
| - Hycar OR 15 EP                                   | - Coumarone HBF ----- 10%<br>- Phosphate tricresyl ----- 6%<br>- Phosphate triphenyl ----- 6%<br>- Phthalate dioctyl ----- 6%<br>- Sebaçate dioctyl ----- 10%<br>- Ricinoleate butylacetyl ----- 10%<br>- Circolight Process Oil (+) ----- 10% | -20°C<br>-20°C<br>-20°C<br>-20°C<br>-35°C<br>-35°C<br>-38°C |
| - Neoprene GN                                      | - Sebaçate dioctyl ----- 10%<br>- Ricinoleate butylacetyl ----- 10%  | -44°C<br>-41°C  |
| - Butyl 301  | - Paraffin (3%) + Dầu A <sub>3</sub> ----- 10%<br>- Sebaçate dietyl ----- 5%   | -39°C<br>-40°C  |
| (+) Dầu loại naphthenic                            |  |   |

Ta nên nhớ là cao su ở nhiệt độ thấp (lạnh) sẽ hóa cứng, nhất là cao su sống chưa lưu hóa, và nhiệt độ càng thấp thì cao su càng giòn dễ gãy. Để cho cao su lưu hóa (chiều lạnh tốt hơn cao su

sống) vẫn mềm dẻo uốn được, ta dùng chất hóa dẻo cao su để tăng cường tính mềm dẻo ở nhiệt độ thấp.

**d. Chất hóa dẻo dùng cho cao su chịu ở nhiệt độ cao và chịu dầu, mỡ và dung môi:**

Chất hóa dẻo polymer hay polyester.

Đó là những chất hóa dẻo có phân tử khối lớn, nói chung được chế tạo bằng cách cho một glycol phản ứng với một acid như acid adipic hay phthalic. Những chất hóa dẻo này thường được gọi là “chất hóa dẻo polymer”.

Các chất này thể hiện đặc tính qua độ khô (độ bay hơi) cực nhỏ do chúng có phân tử khối lớn và bởi vậy chúng bền được ở nhiệt độ cao (nóng); chúng cho cao su lưu hóa có độ bền cao với dầu, mỡ và dung môi.

Ngược lại, ở các nhiệt độ thấp chúng lại tăng cường các tính chất bình thường và tác dụng hóa dẻo của chúng thì kém hơn các chất hóa dẻo đơn phân tử (monomer). Các hỗn hợp chứa loại chất hóa dẻo này thì cứng hơn và ít mềm.

**e. Chất hóa dẻo polymer dẫn xuất từ acid sebasic** được biết qua tên thương mại là:

GARBEFLEX HM-10 (C.P.C.S., Pháp);

PARAFLEX G-25 (Rhom and Haas);...

**f. Chất hóa dẻo polymer hay polyester dẫn xuất từ acid adipic** có tên thương mại là:

GARBEFLEX HM-20 (C.P.C.S.);

PARAFLEX G-40 (Rhom and Haas);

HEXAPLAS PPA VÀ PPL (I.C.I.);

DIOLPATE và DIOLPATE 195 (R.W Creef và Cty);...

– Người ta đã tìm cách biến đổi các ester để đạt được độ chịu xăng dầu cao đồng thời đạt được các tính chất tốt ở nhiệt độ

thấp. Đó là những chất kết quả từ phản ứng của dung dịch oxy già (eau oxygéné, hydrogen peroxide) với các ester rượu chi phương của acid béo: chất hóa dẻo epoxy. Tính tương hợp với các loại cao su thì có giới hạn và khả năng hóa dẻo cao su của chúng thì yếu.

Chất hóa dẻo epoxy được biết qua tên thương mại là:

PARAPLEX G-60 và G-61 (Rohm và Haas);

DRAPEX 3.2 (Argus Chem. Phòng thí nghiệm);

ADMEX 710 và 711 (Archer Dan. Mild);...

### ***III.4.2. Chất dính và nhựa:***

#### **III.4.2.1. Các abietate: đã nêu**

#### **III.4.2.2. Nhựa loại phenol formaldehyde:**

Đó là nhựa thể đặc dạng cục hay bột màu nâu nhạt, nâu hơi đỏ, màu hổ phách, có mùi phenolic, có tỉ trọng  $d = 1 - 1,25$ , nóng chảy từ  $65 - 90^{\circ}\text{C}$ . Nhựa này tương hợp với cao su tổng hợp và nhựa PVC mà đặc biệt là cao su Nitrile, tùy theo phẩm. Có phẩm có tác dụng tăng cường lực hồn hợp cao su Nitrile lưu hóa như DUREZ (Hooker Chem.), NX-3334 (Minnesota Mining and Mfg.). Có phẩm thì được dùng làm chất tạo dính cho cao su butadiene-styrene và isobutylene, isoprene như AMBEROL ST-137X (Rohm và Cty Haas)... – Nhựa loại phenolic đặc biệt được chuộng dùng để tạo keo dính và tăng cường lực cho cao su tổng hợp mà đặc biệt là cao su Nitrile có thể nói là BAKELITE (Union Carbide Plastics)...

#### **III.4.2.3. Polymer có phân tử khối nhỏ:**

##### **a. Polymer butylene:**

Đó là các chất hóa dẻo polybutene, polybutadiene hay polyisobutylene có độ đa phân tử hóa nhỏ, chất lỏng màu nhạt, có độ nhớt tùy thuộc vào độ đa phân hóa.

Những chất hóa dẻo này giúp dễ dàng nhồi trộn và khuếch tán

chất độn đảm bảo tính đồng nhất của hỗn hợp cao su (chất độn khuếch tán đều). Chúng làm tăng tính keo dính của hỗn hợp sống và giảm bớt tính co rút của hỗn hợp lưu hóa. Với lượng dùng thấp, chúng cải thiện được độ kéo dãn, uốn cong và hạ thấp "module" xuống. Với những liều dùng trên liều giới hạn, chúng làm giảm cơ tính của cao su lưu hóa, trong cao su butadiene-styrene thì bị ít hơn trong cao su thiên nhiên.

Những phẩm có phân tử khói khá cao thì rất lèn nhầy và có tính keo dính. Người ta đặc biệt dùng để chế tạo keo dán.

Tổng quát, độ lão hóa của các hỗn hợp cao su có chứa chất hóa dẻo này đều được cải thiện vì chúng là những chất rất bền.

Người ta thừa nhận chúng có ảnh hưởng tới sự lưu hóa, nhưng chúng không làm thay đổi tốc độ lưu hóa một cách tuyệt đối.

Có thể nói các chất polymer butylene chỉ được dùng đến khi ta cần tìm những phẩm cao su có đặc tính hiếm có vì chúng là những chất có giá thành cao, so với các chất hóa dẻo thông dụng.

Các chất hóa dẻo này được biết qua tên thương mại như:

INDOPOL L-10, H-300, H-100 (Amoco Chem.) lần lượt phẩm có độ nhớt từ cao đến thấp;

VISTAC (Advance Solvent và Chem.);

VIATANEX LMMS (Enjay);

INDOPOLS (Indoil Chem. Products);

PLASTIKATOR 32 (I.G. Farbenindustrie); v.v...

**b. *Copolymer butadiene-acrylonitrile:***

Điển hình là HYCAR 1012X41 (B.F Goodrich Chem.) là một copolymer có độ đa phân hóa nhỏ, chỉ dùng cho các hỗn hợp cẩn bản là cao su Nitrile; trong đó, nó cải thiện được trong xử lý ban đầu, dễ dàng trong công đoạn cán luyện và ép đùn. Trên 50°C, các hỗn hợp sống có chất hóa dẻo này sẽ có tính keo dính ưu việt có giá trị quý báu cho quy trình chế biến sản phẩm.

Lúc lưu hóa, chất này hấp thụ một ít lưu huỳnh do đó nó làm chậm lưu hóa (ta cân chỉnh cho đúng lượng chất lưu hóa).

Cũng như các polymer butylene, chất hóa dẻo này chỉ được dùng cho những trường hợp đặc biệt mà thôi.

### III.4.3. Dẫn xuất chloride

Trong các dẫn xuất của hợp chất chloride, người ta phân biệt hai loại chính: các diphenyl chloride hóa và paraffin chloride hóa. Tất cả các dẫn xuất của hợp chất này đều thể hiện đặc tính qua tính khó cháy mà chúng ảnh hưởng đến cao su.

#### III.4.3.1. Diphenyl chloride hóa:

Diphenyl thu được từ phản ứng nối của hai nhân benzene dưới ảnh hưởng của nhiệt nóng có xúc tác thích hợp. Đem diphenyl chloride hóa, ta thu được hàng loạt dẫn xuất tetra, penta và hexa chlorodiphenyl dùng được như là chất hóa dẻo cao su.

Đó là những chất lỏng lèn nhầy, không màu hoặc có màu vàng rất nhạt, biểu hiện đặc tính qua tính trơ (không tác dụng) đối với các hóa chất, tính không dẫn điện của chúng và nhất là tính khó đốt cháy. Trong trường hợp đốt cháy pentachloro-diphenyl, acid chlorine hydrate tạo ra sẽ dập tắt ngọn lửa lập tức; điều này chỉ có thể có được nếu số nguyên tử chlorine trong phân tử ít nhất là bằng với số nguyên tử hydrogen.

– Công dụng của pentachloro diphenyl hóa trong cao su:

Pentachlorodiphenyl không có tác dụng hóa dẻo ở các hỗn hợp sống. Ta có thể dùng chất này cho cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp mà không gây hại đến cơ lý tính của cao su lưu hóa. Trong cao su Nitrile, ta có thể dùng chung với phosphate tricresyl hay phthalate butyl. Các hỗn hợp sống sẽ khá cứng hơn, ngoài ra chúng có lợi là rất dính, độ dính như keo của chúng ảnh hưởng ở khoảng giữa độ dính của hắc ín gỗ thông và nhựa thông colophane tăng cường cho hỗn hợp sống. Các cơ lý tính thì khá thuận lợi (xem bảng so sánh các tính chất của cao su lưu hóa mà các loại chất hóa dẻo khác nhau có tác dụng).

Chất hóa dẻo này được biết qua tên thương mại:

PLASTIFIANT 2 BIS (Péchiney);

PHENOCHLOR DP 5 (Progil);

v.v...

#### **III.4.3.2. Paraffin chloride:**

Đó là những chất ở dạng lỏng màu vàng nhạt mà độ nhớt tăng theo độ chlorine hóa, hoặc ở dạng đặc khi độ chlorine hóa đạt tới 70%.

Các paraffin chloride đều trơ đối với hóa chất. Ở nhiệt độ thường, chúng bền, nhưng ở trên 135°C chúng phóng thích acid chlorine hydride; như vậy ta cần thêm chất ổn định khi dùng chúng. Chúng cũng tăng cường cho cao su lưu hóa tính khó cháy bởi vì khi bị đốt cháy, nhiệt độ tăng cao, chúng sẽ phóng thích gốc Cl\* dập tắt ngọn lửa; nói chung tính khó cháy tăng theo hàm lượng chlorine.

Người ta dùng các chất này chủ yếu là cho cao su Nitrile, butadiene-styrene và neoprene do tính khó cháy của chúng ảnh hưởng. Ngoài ra chúng còn giúp dễ dàng gia công ban đầu các hỗn hợp cao su nói trên.

Những chất hóa dẻo này được biết qua tên thương mại như:

CERECLOR (I.C.I);

CHLOROWAX (Cty Diamond) số 40, 50, 70 chỉ định hàm lượng chlorine;

CP (Hooker Electro Chem.)...

#### **III.4.3.3. Các dẫn xuất chlorine khác:**

Đó là tetrachloronaphthalene được biết qua tên thương mại AUBANITE C-90 (Péchiney) hay CLONALINE PF 90 (Progil), hoặc hỗn hợp penta và tetrachloronaphthalene được biết qua tên thương mại AUBANITE 120 (Péchiney). Chúng được dùng như chất hóa dẻo cao su, nhưng chúng thì khá khô (bay hơi). Tác dụng hóa dẻo cao su của chúng có thể nói là trung bình và chúng tăng

cường cho cao su lưu hóa các cơ lý tính kém hơn cơ lý tính mà của pentachlorodiphenyl ảnh hưởng.

### ***III.5. CHẤT HÓA DẺO CÓ THÀNH PHẦN HÓA HỌC KHÔNG RỘ***

Một số chất hóa dẻo mà thành phần hóa học không công bố cho ta biết được hay các nhà sản xuất giữ bí mật, có tên thương mại như:

#### ***III.5.1. BUNATAK (Bunatak Chemical), gồm các phẩm:***

\* BUNATAK SỐ 21: Chất lỏng màu nâu nhạt có mùi dễ chịu, thoảng. Tỉ trọng  $d = 0,92$ . Dùng cho cao su thiên nhiên cũng như cao su tổng hợp butadiene-styrene và neoprene với tác dụng hóa dẻo và làm mềm, cũng như cải thiện gia công cao su. Lượng dùng mà nhà sản xuất Bunatak cho biết là từ 15% đến 30% trong trường hợp cao su butadiene-styrene.

\* BUNATAK SỐ 90: Chất lỏng màu nâu với mùi thoảng, tỉ trọng 0,94, độ nhớt Saybolt ở  $212^{\circ}\text{F}$  ( $100^{\circ}\text{C}$ ) là 73sec. Đây là chất hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên, cao su butadiene-styrene và neoprene, giúp giảm được thời gian hóa dẻo cao su và cải thiện độ phân tán của chất độn. Chất này không làm dính hỗn hợp vào máy cán hay trực cán, tức là nó có tính tạo trơn. Lượng dùng là 10% cho cao su thiên nhiên, có thể dùng đến 50% cho cao su butadiene-styrene độn khói đen.

\* BUNATAK SỐ 210: Chất lỏng màu nâu rất nhạt, có mùi thoảng dễ chịu. Tỉ trọng 0,966, độ nhớt Saybolt ở  $100^{\circ}\text{C}$  là 85sec. Có tác dụng hóa dẻo và làm mềm cao su như Bunatak 21 và 90, nhưng đặc biệt dùng cho các hỗn hợp không có độn khói carbon đen (dùng cho hỗn hợp độn với chất độn màu nhạt). Lượng dùng cho biết là 10 – 35%, tính theo trọng khối cao su.

\* BUNATAK AH: Chất lỏng màu nhạt, có tỉ trọng 0,91 với độ nhớt Saybolt ở  $100^{\circ}\text{C}$  là 61sec. Dùng hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp butadiene-styrene và cao su chloro-

prene (neoprene) nhưng đặc biệt dùng cho vật dụng cao su màu tươi, màu nhạt, lượng dùng cho biết là 10 – 20%.

\* BUNATAK N: Chất lỏng màu nâu nhạt mùi thơm. Tỉ trọng 1,03, độ nhớt Saybolt ở 100°F (38°C) là 86,13 sec. Dùng chất hóa dẻo và tạo dính cho cao su Nitrile (cũng dùng để tạo dính cho Hypalon). Dùng liều từ 10 – 30%.

\* BUNATAK U: Chất lỏng màu nâu nhạt, mùi thoảng dễ chịu, tỉ trọng  $d = 0,987$ . Độ nhớt Saybolt ở 100°C là 100sec. Dùng hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp butadiene-styrene và neoprene, cải thiện độ phân tán của các chất độn, đặc biệt giúp cho cán luyện dễ dàng, giữ được lý tính cao của cao su lưu hóa. Liều dùng 10 – 35% cho cao su butadiene-styrene, với lưu huỳnh 2 – 25%. Không làm phai màu vật dụng.

#### ***III.5.2. BUNAWELD POLYMER 780 (Bunatak Chem.):***

Chất lỏng lèn màu nâu nhạt với mùi thoảng dễ chịu không độc, tỉ trọng  $d = 1,04$ . Độ nhớt Saybolt ở 100°C là 495sec.

Dùng làm chất hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên và cao su butadiene-styrene. Chất này cũng tăng cường độ dính cho hỗn hợp sống nhưng không làm dính trực máy cán và giúp giữ được các lý tính cao của cao su lưu hóa. Lượng dùng cho ta biết là 20% cho hỗn hợp tráng phết của cao su butadiene-styrene, từ 10% đến 20% cho vật dụng xốp, nồi và từ 5% đến 10% cho vật dụng có cơ tính tốt. Có thể dùng phối hợp với các chất hóa dẻo khác.

#### ***III.5.3. BUNNATOL (Beacon Chemical Industries):***

Là chất có tác dụng hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên và các loại cao su tổng hợp. Có dưới dạng chất lỏng lèn và có hai phẩm

BUNNATOL G: màu nâu nhạt, tan được trong dầu;  $d = 0,996$ .

BUNNATOL S: không màu, tan được trong nước.

#### ***III.5.4. CAPELLA OIL 542 (Texaco):***

Là một chất dầu không độc, màu nhạt, có mùi dầu hỏa nhưng thành phần hóa học không được tiết lộ (ta có thể đoán chất này

có nguồn gốc từ dầu mỏ), tỉ trọng 0,92, độ nhớt Saybolt ở 38°C trên 150 sec, dùng làm chất hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp.

### ***III.5.5. NILLREX (Malrex Chemical):***

Là chất thể lỏng có độ nhớt thấp, màu nâu nhạt, không mùi, tỉ trọng  $d = 0,83$ , có tác dụng hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp. Giúp dễ dàng trong công đoạn cán luyện và ép đùn.

### ***III.5.6. POLY SPERSE AP-2 VÀ LC-20 (National Polychemical):***

Chất lỏng màu sậm (AP-2) và màu nhạt (LC-20), tỉ trọng là 1. Dùng làm chất hóa dẻo cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp nhưng Poly Sperse AP-2 đặc biệt thích hợp với cao su butadiene-styrene. Chúng giúp dễ dàng nhồi trộn chất độn, không nhuộm màu và phai màu vật dụng, nhưng phẩm AP-2 thì có tác dụng làm phai màu nhẹ.

### ***III.5.7. POLYMER PLASTICIL (Polymel):***

Đây là chất ở trạng thái bột màu nâu nhạt có mùi đặc biệt, không độc, tỉ trọng  $d = 1,08$ ; có tác dụng hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên cũng như cao su tổng hợp, giúp dễ dàng nhồi trộn chất độn mà đặc biệt là độn với chất sét kaolin với lượng cao.

Phẩm Polymer Plasticil NS đặc biệt dùng được cho hỗn hợp màu trắng, màu tươi, màu nhạt v.v...

Bảng tóm tắt và so sánh các tính chất của các chất hóa dẻo tăng cường cho hỗn hợp cao su:

Ta xét tới 2 bảng:

– BẢNG 1: So sánh các đặc tính của các chất hóa dẻo khác nhau mà chúng truyền vào một hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên được độn với 80% khói đen MPC.

– BẢNG 2: So sánh trong trường hợp của hỗn hợp căn bản là cao su tổng hợp butadiene-styrene cũng được độn với 80% khói carbon đen.

**Bảng 1:** So sánh các đặc tính của nhiều loại chất hóa dẻo tăng cường cho hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên được độn với 80% khói MPC.

| CHẤT DẺO-HÓA                   | ĐỘ DẺO WILLIAMS | SỨC CHỊU KÉO ĐỈT (Kg/cm <sup>2</sup> ) | ĐỘ ĐẦM CẨM (Dens. nút) (%) | ĐỘ CỐNG Ở 300% (Shore) | MODULE Ở 300% (Kg/cm <sup>2</sup> ) | SỨC CHỊU KẾ-NÁCH (Kg/cm <sup>2</sup> ) | MÃ SẮT SỐ CM <sup>3</sup> mòn moi giờ |
|--------------------------------|-----------------|--|----------------------------|------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------------|
| -Không có chất dẻo-hóa .....   | 4,8             | -                                      | -                          | -                      | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Acid steric                   | 4,5             | -                                      | 5,2                        | -                      | -                                   | -                                      | -                                     |
| -ép lăn thứ 2...               | -               | -                                      | 5,4                        | -                      | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Stearat kẽm                   | -               | -                                      | -                          | 25                     | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Stearat calcium               | -               | -                                      | -                          | 200                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Stearat nhôm                  | -               | -                                      | -                          | 250                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Stearat chì                   | -               | -                                      | -                          | 300                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Laurat kẽm                    | -               | -                                      | -                          | 350                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Colophan                      | -               | -                                      | -                          | 400                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Hắc ín-go tùng<br>-của Landes | -               | -                                      | -                          | 450                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -của Norvege                   | -               | -                                      | -                          | 75                     | -                                   | -                                      | -                                     |
| DÂN-XUẤT TỦ THẤN DÀ :          | -               | -                                      | -                          | 80                     | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Nhựa cùmaron BIFF             | -               | -                                      | -                          | 90                     | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Cùmaron HPP                   | -               | -                                      | -                          | 150                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| DÂN-XUẤT TỦ DẦU MỎ :           | -               | -                                      | -                          | 200                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Dầu paraffin                  | -               | -                                      | -                          | 250                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Naftolen                      | -               | -                                      | -                          | 300                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Dutrex V 10                   | -               | -                                      | -                          | 350                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Iranolin 118                  | -               | -                                      | -                          | 400                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Asphalt cứng                  | -               | -                                      | -                          | 450                    | -                                   | -                                      | -                                     |
| CHẤT TỔNG-HỢP, DÂN-XUẤT CJO:   | -               | -                                      | -                          | 50                     | -                                   | -                                      | -                                     |
| -Plastifiant 2 bis             | -               | -                                      | -                          | 100                    | -                                   | -                                      | -                                     |
|                                | -               | -                                      | -                          | 150                    | -                                   | -                                      | -                                     |
|                                | -               | -                                      | -                          | 200                    | -                                   | -                                      | -                                     |

**Bảng 2:** So sánh các đặc tính của nhiều loại chất hóa dẻo tăng cường cho hỗn hợp căn bản là cao su butadiene-styrene được độn với 80% khói MPC.

| CHẤT DẺO-HÓA<br>CÁC LOẠI         | DỘ DẺO WILLIAMS | SỨC CHỊU<br>KEO DÙT<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | ĐỘ NXM ĐỨT<br>(đàn dài) (%) | MODULE<br>G 300% | DỘ CẮNG<br>Shore : | SỐ HÀ SẮT<br>mỗi giờ |
|----------------------------------|-----------------|--|-----------------------------|------------------|--------------------|----------------------|
| - Không có chất<br>dẻo-hóa ..... | 4 ~ 4,50        | 50   | 80 90 90                    | 50 50 50         | 70 75 80           | 100<br>125<br>150    |
| - DÂN-XUẤT TỪ THIÊN-NHÌN:        | 1 ~ 2,50        | 1 - 200                                      | 250                         | 1 - 1 -          | 1 - 1 -            | 1 - 1 -              |
| - Hết ìn gó, thonz               | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |
| • DÂN-XUẤT TỪ THÁN ĐÁ:           |                 |  |                             |                  |                    |                      |
| - Convarcen BHF                  | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |
| - Convarron HBP                  | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |
| DÂN-XUẤT TỪ DẦU MỎ :             |                 |  |                             |                  |                    |                      |
| - Hafitolen                      | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |
| - Dutrex V 10                    | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |
| - Iranolin 18                    | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |
| - bituse D 3                     | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |
| DÂN-XUẤT CLO (CHẤT TỔNG-HỢP):    |                 |  |                             |                  |                    |                      |
| - Plastifiant 2 bis              | 1               | 1  | 1                           | 1                | 1                  | 1                    |

## B. CHẤT XÚC TIẾN HÓA DẺO: PEPTI (PEPTISANT; PEPTIZER)

Từ năm 1936, một số chất hóa dẻo cao su được phân biệt thành một nhóm khác biệt với chất hóa dẻo mà ta vừa đề cập ở mục trên, gọi là “chất pepti” hay “chất xúc tiến hóa dẻo cao su”.

Chức năng của những chất này vốn chỉ là thúc đẩy sự hóa dẻo (hay nghiên dẻo) của cao su và tuyệt đối chúng không làm biến đổi cơ lý tính của cao su lưu hóa. Như vậy chúng có quan hệ mật thiết với chất hóa dẻo bởi tác dụng sinh ra ở cao su, nhưng tiến trình lại hoàn toàn khác biệt.

Có thể nói tác dụng của một chất hóa dẻo (plastifiant, plasticizer) sinh ra bởi một tiến trình cơ học, còn tác dụng của chất pepti sinh ra bởi một tiến trình hóa học và với liều dùng cực nhỏ.

### I. *Cách tác dụng:*

Khi cao su được nhồi nguội, nó sẽ bị phân hủy do các chuỗi polymer đứt lìa. Hiện tượng đứt chuỗi là do oxygen gắn vào các chuỗi hydrocarbon cao su làm chúng phân thành các gốc tự do.

Chất pepti tham gia xúc tác oxygen gắn vào chuỗi và do đó nó thúc đẩy sự phân hủy chuỗi hydrocarbon cao su.

### II. *Chức năng trong cao su:*

Chất pepti có một số chức năng như sau:

1. Với hàm lượng thật thấp, chất pepti giúp giảm được thời gian nghiên dẻo cao su, tiết kiệm công suất tiêu thụ (máy nhồi) và một phần khác làm giảm thời gian chế tạo cao su.

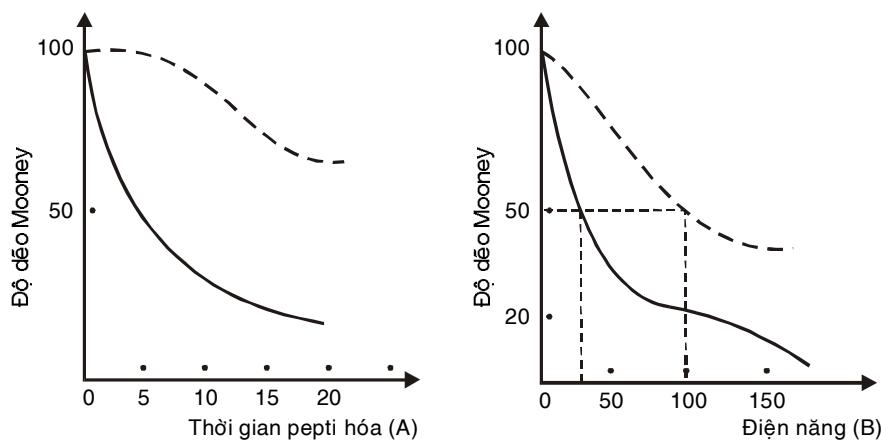
Để giúp hiểu rõ chức năng này, ta so sánh thời gian pepti hóa và điện năng tiêu thụ của một hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên (tờ xông khói) không có chất peptax (chất pepti), mà kết quả là biểu đồ sau:

#### Ghi chú:

- Đường biểu diễn liên tục là hỗn hợp có chất pepti; đường gián đoạn là hỗn hợp không có chất pepti.

- Hình (B) cho thấy điện năng tiêu thụ khác biệt của hai hỗn hợp để cùng đạt một độ dẻo Mooney là 50.

(Ghi chú: - Trị số dẻo Mooney càng thấp thì hỗn hợp cao su càng dẻo mềm).



2. Chất pepti giúp giảm được nhiệt nóng cần thiết lúc gia công; cao su càng dẻo, quá trình nhồi trộn sẽ thực hiện được ở nhiệt độ không cần cao và như thế hỗn hợp đang nhồi cán ít bị nguy cơ “chín” sớm (lưu hóa sớm).

3. Chất pepti hóa không làm biến đổi tính chất của cao su lưu hóa, trong lúc chất hóa dẻo thường làm biến đổi tính chất cao su ít nhiều.

4. Trong chế tạo cao su tái sinh (regenerative rubber), chất pepti giúp giảm được thời gian hoàn tất.

5. Trong trường hợp của các dung dịch có độ nhớt bằng nhau, sự hiện diện của chất pepti giúp cho tỷ lệ chất đặc cao hơn, giá thành sẽ giảm do lượng dung môi dùng ít đi.

### ***III. Cách dùng:***

Các chất pepti được cho vào cao su dưới dạng hiện hữu của chúng hoặc dưới dạng hỗn hợp chủ (mélange maitre) ở máy nhồi. Nếu là máy nhồi nội như là máy Banbury, ta phải đợi vài giây

sau khi cho cao su vào rồi mới cho pepti vào; nếu là máy nhồi 2 trục (máy hở trục), ta đợi cao su bị cán nghiền cuộn quanh trục rồi mới cho pepti vào.

Những chất phụ gia khác (chế tạo hỗn hợp) chỉ được cho vào khi tiến trình hóa dẻo cao su đã hoàn tất, vì nói chung chúng làm chậm hoặc cản trở tác dụng của chất pepti; về phương diện này lưu huỳnh là chất đặc biệt có hiệu quả và chính nó giúp ta chỉnh độ hóa dẻo như ý muốn (lưu huỳnh cản trở tác dụng).

Lượng dùng chất pepti luôn luôn thấp. Trong cao su thiên nhiên, lượng dùng từ 0,05% đến 0,1% là đủ có tác dụng. Trong cao su tổng hợp butadiene-styrene thì đòi hỏi lượng dùng cao hơn gấp 1,5 lần đến 2 lần.

Nhiệt độ hóa dẻo cao su tùy thuộc vào bản chất của chất pepti và của cao su. Trong cao su butadiene-styrene, một nhiệt độ quá cao sẽ có khuynh hướng làm cứng hỗn hợp nếu hàm lượng của oxygen không đầy đủ.

#### ***IV. Phân loại:***

Ta chia chất thúc đẩy hóa dẻo pepti thành 5 nhóm gồm bốn nhóm hóa học biết rõ và một nhóm mà thành phần hóa học không được nhà sản xuất công bố:

1. Nhóm mercaptan phương hương.
2. Nhóm dẫn xuất của imidazole.
3. Nhóm hydrazin phương hương.
4. Nhóm dẫn xuất của acid sulfonic.
5. Nhóm chất có thành phần không biết rõ.

##### ***IV.1. Nhóm Mercaptan phương hương:***

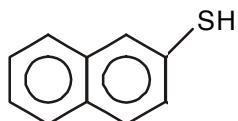
β - naphthyl mercaptan: (2-Naphthalenethiol)

- Tên thương mại:

RPA N°2 (E.I.Du Pont de Nemours và Cty) gồm 33,33% naphthalenthiol và 66,67% sáp tro.

VULCAMEL TBN (I.C.I): gồm 33% naphthalenthiol ( $\beta$  – naphthyl mercaptan) và 67% sáp tro;

– *Công thức:*



– *Lý tính:*

Dạng phiến màu Crème nhạt có mùi đặc biệt, tỷ trọng  $d = 0,92$ . Cân tồn trữ trong thùng chứa kín và để ở nhiệt độ thấp. (RPA Nº 2) CHẤT ĐỘC.

– *Công dụng:*

Là chất pepti hóa được dùng cho cao su thiên nhiên và cao su butadiene-styrene. Có tác dụng tăng trợ lưu hóa nhẹ các hỗn hợp gia tốc lưu hóa với chất nhom thiazole hay thiuram. Không ảnh hưởng tới màu sắc của cao su lưu hóa. Trong neoprene, nó có tác dụng làm chậm lưu hóa nhẹ. Các chất có tác dụng cản trở hiệu quả của nó là lưu huỳnh, khói carbon đen nhom máng và các chất xúc tiến lưu hóa.

– *Lượng dùng* của RPA Nº2 và Vulcamel TBN:

– Từ 0,15% đến 0,5% cho cao su thiên nhiên (nhồi nóng thì dùng liều thấp, nhồi nguội dùng liều cao).

– Từ 1% đến 4% cho cao su butadiene-styrene. GR – S, SBR (tùy phẩm: như SBR lạnh, nguội và đen dùng 4%).

(Lượng dùng trên là áp dụng cho RPA Nº2 và VULCAMEL có 67% sáp tro.)

**Xylyl mercaptan:**

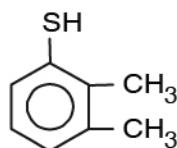
– *Tên đọc khác:* Xylenethiol

– *Tên thương mại:*

RPA Nº3 (E.I. Du Pont de Nemours): có 36,5% xylenethiol và 63,5% dầu có nguồn gốc từ dầu mỏ;

PEPTISANT 3 (M.L.P.C.);...

– Công thức:



– Lý tính:

RPA N°3: Dạng chất lỏng màu hổ phách, có mùi đặc biệt, tỉ trọng d = 0,91. Tồn trữ ổn định tốt nếu chứa trong thùng kín và để khô mát. CHẤT ĐỘC.

– Công dụng:

Xylyl mercaptan hay xylenethiol là chất pepti hóa cho cao su thiên nhiên, có tác dụng tăng trợ lưu hóa nhẹ các hỗn hợp cao su được gia tốc lưu hóa với các chất xúc tiến nhóm thiazole và thiuram. Nó cũng được dùng cho cao su tổng hợp butadiene-styrene thường.

Tác dụng thúc đẩy hóa dẻo của chất này bị cản bởi lưu huỳnh, khói carbon đen, riêng oxide kẽm thì cản nhẹ.

Lượng dùng của RPA N°3 cho cao su thiên nhiên là từ 0,25% đến 0,6% tùy theo hóa dẻo cao su với máy nhồi hai trực hay máy nhồi nội và nhồi nguội hay nóng.

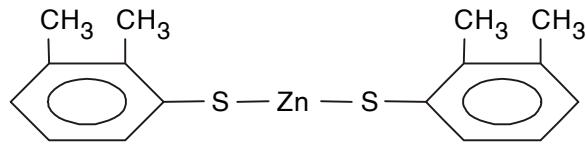
Ghi chú: RPA N°3 CONC: gồm 71% xylenethiol và 29% dầu có nguồn gốc từ dầu mỏ.

Muối kẽm xylyl mercaptan:

– Tên thương mại:

RPA N°5 (E.I. Du Pont de Nemours): Gồm 50% muối kẽm của xylyl mercaptan và 50% hydrocarbon tro.

– Công thức:



– *Công dụng:*

RPA N°5 là một chất pepti hóa của cao su butadiene-styrene mạnh hơn RPA N°3. Nó có tác dụng giảm khía chậm tốc độ lưu hóa.

Trong lúc  $\beta$ -naphthyl mercaptan và xylyl mercaptan là những chất độc dùng nguy hiểm thì muối kẽm của xylyl mercaptan ít độc hơn, sử dụng ít nguy hiểm hơn, nhưng cũng cần nên tránh chất này tiếp xúc với da.

**Phenyl mercaptan:**

\* **Pentachlorothiophenol:**

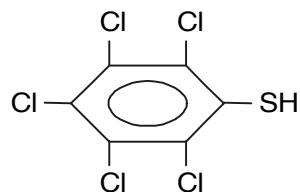
– *Tên thương mại:*

RPA N°6 (E.I. Du Pont Nemours) gồm 90% pentachlorothiophenol và 10% hydrocarbon trơ;

RENACIT V (Bayer): gồm pentachlorothiophenol và các chất phụ gia khác:

...

– *Công thức:*



– *Lý tính:*

RPA N°6: Dạng bột (không bốc bụi) màu xám nhạt, có mùi terpen thoảng, tỉ trọng d = 1,79. Không độc khi dùng ở những điều kiện bình thường.

RENACIT V: Dạng bột màu xám, tỉ trọng d = 1,5; tan được

một phần trong xăng, benzene, chloroform và carbon tetrachloride. Không tan trong nước.

– *Công dụng:*

Là chất pepti hóa của cao su thiên nhiên và các loại cao su tổng hợp. Nó cũng có tác dụng hóa dẻo cao su butadiene-styrene lạnh nhưng khó hóa dẻo hơn cao su butadiene-styrene thường. Tác dụng thúc đẩy hóa dẻo cao su của nó bị cản bởi lưu huỳnh, các chất sulfide và tetrasulfide thiuram (chất gia tốc lưu hóa và là chất lưu hóa).

Đây là chất pepti không độc, không gây ảnh hưởng mùi, không làm phai màu cũng như không ảnh hưởng tới tốc độ lưu hóa và sự lão hóa của cao su lưu hóa (thực ra chất này có ảnh hưởng tới màu sắc cao su lưu hóa nhưng không đáng kể).

RPA N<sup>o</sup>6 và RENACIT V hìn như là những chất thương mại có tác dụng pepti hóa công hiệu nhất cho cao su Nitrile. Các thực nghiệm ở máy nhồi nội Banbury một lô 40 kg Perbunan có chứa 2,5% chất pepti hóa, đã cho kết quả độ dẻo Defo sau 20 phút hóa dẻo ở 165°C như sau:

| Chất pepti hóa thương mại: | Độ dẻo Defo |
|----------------------------|-------------|
| RENACIT V                  | 1123        |
| RPA N <sup>o</sup> 3       | 1175        |
| Peptone 22                 | 1275        |
| Không có chất pepti        | 2450        |

Có thể nói trong cao su Perbunan, RENACIT V và RPA N<sup>o</sup>6 hay pentachlorothiophenol tăng trợ nhẹ lúc khởi đầu lưu hóa các hỗn hợp được gia tốc lưu hóa với benzothiazole. Trong Buna, tác động này chỉ rõ ở nhiệt độ trên 130°C. Ngược lại, trong các hỗn hợp được thúc đẩy lưu hóa với chất nhóm thiuram dùng không có lưu huỳnh, chúng lại làm chậm lưu hóa.

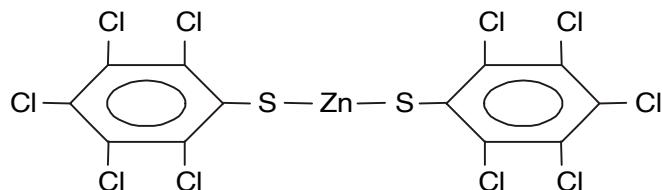
\* **Muối kẽm của pentachlorothiophenol:**

– *Tên thương mại:*

ENDOR (E.I. Du Pont de Nemours);

RENACIT IV (Bayer);...

- *Công thức:*



- *Lý tính:*

ENDOR: Bột màu xanh lục hơi xám, không mùi, không độc. Tỉ trọng d = 2,39. Tồn trữ ổn định tốt.

RENACIT IV: Bột màu trắng xám, không mùi, không độc. Tỉ trọng d = 2,33. Nóng chảy ở 340°C và bị phân tích. Không tan trong các dung môi và nước. Tồn trữ ổn định tốt.

- *Công dụng:*

Là chất pepti hóa dùng cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp butadiene-styrene. Người ta cho biết ENDOR có hiệu quả mạnh hơn RPA N<sup>0</sup>3 trong cao su thiên nhiên; trong cao su butadiene-styrene giàu dầu, hoạt tính của ENDOR và RENACIT IV thì bằng nhau.

Chất pepti này tác dụng thúc đẩy hóa dẻo bị cản bởi lưu huỳnh và các chất thúc đẩy lưu hóa; khói carbon đen thì không có tác dụng này hoặc có tác dụng cản nhẹ.

Liều dùng trong cao su thiên nhiên là từ 0,1 – 0,4% (ENDOR); liều dùng ENDOR trong cao su butadiene-styrene là 1 – 4%.

\* Benzamidothiophenate kẽm:

- *Tên thương mại:*

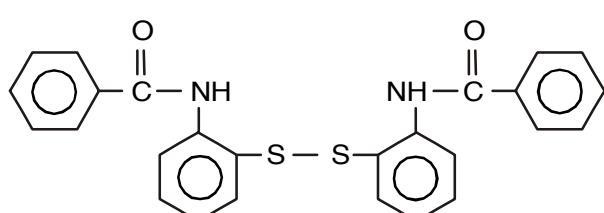
PEPTONE 65 (American Cyanamid);

- *Công dụng:*

Là chất pepti hóa không độc nhưng cũng nên cẩn thận lúc sử dụng. Có thể kết luận là những chất pepti hóa vừa kể trên như  $\beta$ -naphthyl mercaptan, xylyl mercaptan v.v... biểu hiện hoạt tính tốt nhất là ở khoảng từ 120 – 180°C, trong lúc PEPTONE 65 thể hiện đặc tính qua hoạt tính của nó ở nhiệt độ thấp, tức là nó đã có tác dụng ở 65°C.

\* Disulfur o,o'-dibenzamido diphenyl:

- *Tên đọc khác:* Di-o-benzamidophenyl disulfide
- *Tên thương mại:* PEPTONE 22 PLASTICIZER (Hay PEP-TONE 22) (American Cyanamid);...
- *Công thức:*



– *Lý tính:* (Peptone 22)

Dạng bột màu vàng nhạt, không mùi, không độc. Bền, tỉ trọng d = 1,40. Nóng chảy 136 – 143°C.

– *Công dụng:*

Là chất pepti hóa của cao su thiên nhiên, cao su butadiene-styrene, cao su Nitrile và neoprene. Chất này có tác dụng hóa dẻo cao su ở trên 115°C (240°F), không nhuộm màu vào cao su thiên nhiên và cao su butadiene-styrene.

Tác dụng hóa dẻo cao su của nó bị ngăn cản bởi lưu huỳnh, khói carbon đen và đa số chất xúc tiến lưu hóa. Nó không có ảnh hưởng tới tốc độ lưu hóa.

Peptone 22 và Peptone 65 đều là những chất không độc nhưng cũng nên cẩn thận lúc sử dụng.

*Liều dùng* Peptone 22 trong cao su thiên nhiên từ 0,05 – 0,5% và trong cao su butadiene-styrene là 0,5 – 3%.

\* **Mercaptobenzothiazole MBT**

(xem chương Chất gia tốc lưu hóa)

– *Công dụng:*

Khi nhồi dẻo duy nhất với cao su thiên nhiên, MBT là chất pepti hóa được người ta chứng minh là có tác dụng mạnh hơn Peptone 22, đặc biệt khi phối hợp với DPG (diphenylguanidine). (MBT là chất pepti hóa cao su thiên nhiên).

Các dẫn xuất của MBT như muối kẽm MBT, disulfide benzothiazole (MBTS) cũng có khả năng là pepti hóa cao su thiên nhiên, nhưng chúng có tác dụng kém nổi bật hơn MBT.

– Trong hỗn hợp cao su lưu hóa (cao su thiên nhiên và các chất phụ gia, chất độn...) MBT là chất xúc tiến lưu hóa tăng cường các tính chất cơ học tốt cho cao su lưu hóa.

**IV.2. Nhóm dẫn xuất imidazole:**

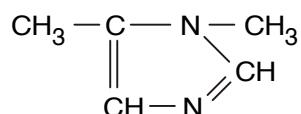
Trong nhóm này ta đề cập tới Dimethylimidazole:

**Dimethylimidazole**

– *Tên thương mại:*

PLASTOR EG 33 (Cty khảo cứu và ứng dụng kỹ nghệ hóa học xứ Languedoc); thành phần hóa học là dung dịch có 33% dimethylimidazole;

– *Công thức:*



– *Công dụng:* Cũng như Peptone 22, Plastor EG-33 là chất pepti hóa có tác dụng ở các nhiệt độ thấp, hoạt tính của nó được

biểu thị ở khoảng từ 45 – 135°C. Đây là chất pepti hóa của các cao su thiên nhiên mà thôi.

#### *IV.3. Nhóm Hydrazine phuong hương: Phenylhydrazine*

Trong nhóm này ta đề cập tới stearate phenyl hydrazine.

**Stearate phenyl hydrazine:**

– *Tên thương mại:*

PEPTAX (Cty trích ly và tổng hợp hóa hữu cơ): thành phần hóa học là stearate phenylhydrazine dẫn xuất.

– *Công thức:*



– *Công dụng:*

Peptax cũng là một chất pepti hóa cao su có tác dụng ở các nhiệt độ thấp. Hoạt tính của nó tốt nhất giữa 60°C và 100°C.

Trái hẳn với đa số chất nhóm phenylhydrazine, stearate phenylhydrazine có ưu điểm là không có độc tính.

#### *IV.4. Nhóm dẫn xuất từ acid sulfonic*

Trong nhóm này ta đề cập tới hai chất có tên thương mại như sau:

– BONDORGÈNE (R.T. Vanderbilt): thành phần hóa học là một hỗn hợp acid sulfonic có phân tử khối lớn với một rượu hydrophole có phân tử khối lớn.

– ANCPLAS OB (Anchor Chem.): thành phần là một hỗn hợp của các dẫn xuất sulfonic hóa dầu mỏ.

Công dụng của BONDORGÈNE và ANCPLAS OB:

Hai chất kể trên đặc biệt nên dùng cho các dung dịch căn bản là cao su thiên nhiên hay cao su butadiene-styrene. Chúng cũng có tác dụng pepti hóa cho cao su khô.

#### *IV.5. Nhóm chất có thành phần hóa học không rõ:*

PEPTIZER P-12 (Cty Americhem):

*- Lý tính:*

Bột màu trắng, tồn trữ ổn định rất tốt, tỉ trọng d = 1,12.

*- Công dụng:*

Là chất pepti hóa cho cao su chloroprene (neoprene G). Chất này không làm chậm lưu hóa hỗn hợp neoprene, do đó cần nên cho thêm một chất làm muộn lưu hóa để tránh hỗn hợp bị “chết” lúc gia công.

Liều dùng cho biết là từ 0,5 – 3% tính theo trọng khối neoprene G.

#### **PEPTIZER W-9 (Cty Americhem):**

*- Lý tính:*

Bột màu vàng, tồn trữ ổn định rất tốt, tương đối không độc khi dùng ở nhiệt độ thấp. Tỉ trọng d = 1,38.

*- Công dụng:*

Là chất pepti hóa cho neoprene loại W, có thể dùng phối hợp với neoprene Peptizer P-12. Lượng dùng cho biết là 3/4 chất này dùng phối hợp với 1/2 Peptizer P-12.

#### **PEPTIZER H-20**

*- Lý tính:*

Phiến màu nâu da. Tương đối không độc ở nhiệt độ thấp. Tỉ trọng d = 1,37.

*- Công dụng:*

Là chất pepti hóa cho hypalon (polyethylene biến tính) với lượng dùng cho biết là từ 0,5 – 3% tính theo trọng khối hypalon.

#### **PEPTIZER (Crowley Hydrocarbon Chemicals):**

*- Lý tính:*

Chất lỏng lèn sậm màu, không độc. Tỉ trọng d = 1,08.

*- Công dụng:*

Chất pepti hóa cho cao su thiên nhiên và các loại cao su tổng hợp. Lượng dùng cho biết là 0,15 – 3% (cần giảm liều chất dầu hóa dẻo khác).

*Ghi chú:*

Có hai chất xúc tiến lưu hóa dùng được như là chất pepti hóa của neoprene:

1. Pentamethylene dithiocarbamate piperidine: Chất xúc tiến trung tính ACCELERATOR 552 của E.I. Du Pont de Nemours, (xem Chương chất gia tốc lưu hóa).
2. Diorthotolylguanidine.