

CHƯƠNG VIII

LẬP CÔNG THỨC HỖN HỢP CAO SU CHO CHẾ BIẾN SẢN PHẨM TIÊU DÙNG

A. HỖN HỢP CAO SU:

Hỗn hợp cao su (hay gọi tắt là hỗn hợp): là một khối dẻo đồng nhất căn bản của cao su có thể biến đổi thành một khối có tính đàn hồi, đã trải qua sự hòa trộn giữa cao su với các loại hóa chất cần thiết cho sự biến đổi này.

1. Hỗn hợp gồm cao su và một loại hóa chất chiếm tỷ lệ cao gọi là hỗn hợp chủ (Mélange maitre), như cao su CTL (Cent: 100, Terre: đất, L: latex) là hỗn hợp chủ cao su khô 100 phần và tinh đất là 100 phần được hòa trộn từ mũ cao su nước.

2. Trường hợp sử dụng trực tiếp latex cho chế biến sản phẩm ta gọi là hỗn hợp latex.

3. Ta nhất trí gọi “sản phẩm cơ bản là cao su” thay vì “bằng cao su”, bởi cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp hiếm khi dùng ở trạng thái nguyên chất, cần phải hòa trộn với một số hóa chất, chúng có tác dụng không kém quan trọng, chưa kể các nguyên liệu phụ: vải mảnh, cước thép v.v...

4. Hỗn hợp cao su được chia làm hai loại: loại có độn và loại không có chất độn, đôi khi gọi là hỗn hợp “thuần túy cao su” (pure gomme) nhưng vẫn có các chất cần thiết cho lưu hóa.

B. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁCH LẬP CÔNG THỨC:

Trong chế biến sản phẩm cao su tiêu dùng, công việc trước

tiên là chế tạo hỗn hợp cao su. Liệt kê thành phần, số lượng cao su và các loại hóa chất hòa chung với nhau được gọi là công thức. Ta phân biệt công thức ở phòng thí nghiệm và công thức thực tế sản xuất tại xưởng. Trong mọi trường hợp nghiên cứu chế biến sản phẩm khác hoặc sản phẩm mới, hay điều chỉnh công thức theo hóa chất phụ liệu thay đổi, hoặc do sản xuất gặp sự cố, cả hai loại công thức thử nghiệm và thực tế đều phải hỗ tương, nhưng trước tiên là xây dựng công thức phòng thí nghiệm để tạo nền tảng vững chắc.

I. Công thức phòng thí nghiệm

Công thức tính theo tỷ lệ bách phân đối với khối lượng cao su được gọi là công thức phòng thí nghiệm (hay công thức khoa học) có mục đích để so sánh nhiều thành phần nguyên liệu hóa chất với nhau.

Trong một công thức có thể có tới 20 chất, mỗi chất không chỉ có tính chất đặc biệt chủ yếu, mà còn có ảnh hưởng ít nhiều tới những chất khác và cải thiện tác dụng của nó. Do đó chỉ dùng những qui tắc khoa học thôi chưa đủ để giúp lập công thức chính xác. Tuy nhiên khoa học chủ yếu là hóa và lý hóa, lại giúp cho người lập công thức hay chuyên gia chế biến sản phẩm cao su hiểu và giải thích được hiện tượng và từ đó tiên liệu được những sự cố kỹ thuật hay kỹ thuật mới.

Để làm việc có khoa học, nên lập phiếu trong đó có ghi rõ phần điền tên công thức, số, ngày lập, số của công thức nguyên thủy, lý do thay đổi, các đặc tính của hỗn hợp cao su: màu, tỷ trọng, thời gian và nhiệt độ lưu hóa, tính chất cơ lý cần chú trọng, phần dưới phiếu là cột thứ tự, tên và qui cách nguyên liệu, tỷ lệ dùng.

Trong công thức cần có so sánh về mặt khối lượng, thể tích và giá thành. Từ đó lập ra các cột tiếp theo: thể tích (tỷ trọng mỗi chất x trọng lượng được dùng), trị giá.

Từ tổng khối lượng và thể tích ta tính được tỷ trọng hỗn hợp

cao su, suy ra thể tích phù hợp với năng suất máy cán luyện; từ tổng khối lượng và trị giá ta tính được giá thành hỗn hợp cao su.

Kèm theo phiếu này là các chứng từ của từng loại hóa chất, có ghi rõ: tên hóa học, tên thương mại, qui cách, số hiệu, cơ quan sản xuất, tình trạng nhập kho tồn trữ, kết quả xét nghiệm của hỗn hợp cao su lưu hóa ở điều kiện đã ghi.

Trường hợp latex, tỉ lệ hóa chất vẫn được tính theo tỷ lệ phần trăm đối với 100 phần cao su khô có trong latex. Thí dụ: 100 phần cao su khô tương ứng 166,7 phần latex có hàm lượng 60% cao su.

Phòng thí nghiệm		Công thức hỗn hợp cao su: Túi chườm lạnh nội địa				
Số: 011/CL-NĐ Ngày: 01/02/1982 Công thức nguyên thủy số 010/CL-XK Lý do thay đổi: thêm vào bột đất giảm giá thành		Màu: Đỏ (tươi) Tỉ trọng: 1,2 Lưu hóa: 07 phút ở 140°C Đặc điểm cần có: lực kéo đứt không hạ xuống dưới 1800N/cm ² không thấm nước - Bền lão hóa ở nhiệt độ âm.				

STT	Tên và qui cách nguyên liệu	Tỉ lệ dùng	Thể tích	Trị giá		Ghi chú
				đơn giá	thành tiền	
1	Cao su tờ xông khói loại I	100	107,527	24	2400	
2	CaCO ₃	25	9,262	9	225	
3	Bột đất (Lái Thiêu)	15	6,773	1	15	
4	Acid stearic	2	2,128	30	60	
5	Oxy kẽm	10	1,790	80	800	
6	Lưu huỳnh	1,5	0,750	4	6	
7	MBT Nhật (Accel.M)	1	0,709	50	50	
8	DPG Nhật (Accel.D)	0,7	0,865	65	45,5	
9	Màu đỏ hữu cơ chịu nhiệt	0,4	0,370	200	80	
10	Kháng lão PBN	1	3,840	100	100	
	Tổng cộng	156,6	130,114		3781,5 ^(*)	
Ghi chú: (*) Số liệu của năm 1982.						
----- Thí dụ về phiếu công thức ở phòng thí nghiệm						

Đơn vị tính lúc cân đong theo công thức này có thể là gram. Lúc tính thể tích và giá thành hỗn hợp cao su có thể lấy đơn vị tính trọng lượng là kg, thể tích là dm^3 và giá trị là đồng để sau này dễ qui đổi ra ở công thức tại xưởng.

II. Công thức thực tế tại xưởng

Sau khi hỗn hợp cao su theo công thức ở phòng thí nghiệm đạt yêu cầu tính năng cơ lý hóa, ta chuyển đổi qua công thức thực tế áp dụng tại xưởng.

Khác với công thức phòng thí nghiệm, công thức xưởng được tính sao cho tổng số thể tích hỗn hợp cao su phù hợp với năng suất máy tán nghiền (trường hợp latex) hay máy nhồi trộn, máy cán luyện (trường hợp cao su khô) để cho việc hòa trộn thực hiện ở điều kiện thuận lợi nhất, nhưng ở công thức này bắt buộc phải tương ứng với công thức phòng thí nghiệm.

Trường hợp cao su khô, một máy nhồi cán có số trục nhất định, sẽ có một tổng thể tích nhồi trộn tối ưu (không liên quan tới tốc độ của máy). Lượng này lệ thuộc bản chất cao su: cùng thực hiện ở một máy, hỗn hợp cao su thiên nhiên nhồi cán với số lượng cao hơn hỗn hợp cao su nhân tạo. Thí dụ với máy cán luyện hở hai trục bằng thép 500mm x 1000mm hoạt động tốt có khả năng hỗn luyện được 40dm^3 hỗn hợp cao su thiên nhiên và khoảng 30dm^3 hỗn hợp cao su nhân tạo. Như vậy công thức xưởng bắt buộc phải tính theo công thức thể tích hỗn hợp cao su hỗn luyện được ở một máy công cụ nhất định.

Trong công thức xưởng, ta lập phiếu phân trên ghi rõ: Phân xưởng áp dụng – tên – số công thức – ngày lập – Loại và qui cách máy – Thời gian hoàn tất cán luyện. Phần dưới chia cột thứ tự – tên và qui cách nguyên liệu hóa chất đúng như ghi ở bao bì – số lượng. Phần dưới cùng là những điểm lưu ý khi cân đong cần chấp hành.

Ở một số xí nghiệp công ty nước ngoài, thành phần nguyên

liệu liệt kê ở công thức xương là các ký hiệu riêng đã được ghi sẵn trên bao bì nguyên liệu gốc đã xóa nhãn, để tránh phổ biến công thức ra ngoài.

Đi kèm theo công thức xương, cần thiết lập qui trình cán luyện hay một phiếu qui định về cán luyện cho công nhân đứng máy, trong đó chỉ rõ mọi việc cần thiết, thời gian và nhấn mạnh những điểm cần lưu ý và chấp hành. Một công thức tốt khi công đoạn hòa trộn và lưu hóa thực hiện tốt. Đây là công việc mà mọi chuyên gia đều cần thiết thực hiện; nếu không, độ dẻo mềm của hỗn hợp, độ khuếch tán hay hòa tan, các loại hóa chất trong hỗn hợp cao su sẽ không đồng nhất trong một đợt cán luyện và không đồng bộ giữa các đợt cán luyện tiếp nối.

Xương, phân xương		Công thức hỗn hợp cao su Túi chườm lạnh nội địa			
Số: 011/TC-NĐ-PTN ngày: 08/02/1982 Màu: Đỏ (tươi)		Máy cán luyện: Số 02 300mm x 600mm Tổng thời gian hoàn tất cán luyện: 30 phút/đợt			
Thứ tự		Tên và quy cách nguyên liệu hóa chất		kg	dm ³
A	1	Cao su tờ xông khói I		7.900	
B	2	Oxy kẽm Nhật số 3		0.800	
	3	Acid stearic Nhật dạng hạt		0.160	
	4	Antioxydant PBN		0.080	
	5	Accelerator M		0.080	
	6	Accelerator D		0.056	
	7	Màu đỏ B		0.032	
C	8	Bột đá vôi CaCO ₃ (ở kho 1)		2.000	
	9	Bột đất trắng (kho 1)		1.200	
D	8	Hỗn hợp chủ 100-S		0.240	
		Tổng cộng		12.548	Đổi ra
Lưu ý:		1. Chậu B cho vào chung các loại trên, trộn đều. 2. Chậu C cho vào chung			

Thí dụ về công thức xương

QUY TRÌNH CÁN LUYỆN HỖN HỢP CAO SU Túi chườm lạnh nội địa	
Công thức số: 011/TC-ND-PTN Ngày 08/02/1982 Máy cán luyện: Số 02 0 300 x 600mm (máy nhồi hai trục loại hở) Tổng số lượng cán luyện: 12,500kg Hỗn hợp màu: Đỏ tươi Tỷ trọng hỗn hợp: 1,2 Độ dẻo yêu cầu: 20 độ Mooney	
Các yêu cầu thực hiện	Thời gian
1. Cho cao su vào, khoảng hở giữa hai trục 2mm, cán dẹt bốn lần.	5 phút
2. Cho cao su cuốn trục, khoảng hở giữa hai trục lớn dần, sau khi láng bóng khoảng hở xiết nhỏ, cắt trở ngược cho cuốn trục máy hoàn toàn.	5 phút
3. Rắc đều, dọc trục đang cuốn cao su hết chậu thuốc B. Xiết khoảng hở nhỏ, cắt trở hai đầu và cắt lộn ngược cho đều màu	5 phút
4. Cán dẹt với khoảng hở nhỏ dần tới 0,5mm: 4 lần.	4 phút
5. Trút bột dần dần ở chậu C vào hỗn hợp đang cuốn trục. Cắt rạch thường xuyên – Sau khi bột bám hết cán dẹt 5 lần, qua hai lần, cán mỏng 0,5mm, để xuống sàn máy.	6 phút
6. Cán cho nóng hóa mềm hỗn hợp chủ 100-S.	1 phút
7. Nhập vào hỗn hợp trên cán với khoảng hở nhỏ dần	4 phút
8. Kéo ra dày 2mm.	4 phút
Thời gian cán luyện tổng cộng	30 phút
Lưu ý: 1. Cho cao su vào ở đầu trục bên phải. 2. Kiểm tra nhiệt độ của nước giải nhiệt thoát ra không quá 40°C 3. Sau mỗi đợt, xiết nút ép mỡ bò (chất bôi trơn) vào palier.	

Thí dụ về phiếu quy định cán luyện

C. VẤN ĐỀ ĐẶT RA KHI LẬP CÔNG THỨC (xem mục E. Thí dụ hướng dẫn lập công thức)

I. Phân tích

Ta đặt ra hai vấn đề chính:

1. Sản phẩm cơ bản là cao su cần có những đặc tính nào, đối với sản phẩm mới, hoặc chỉ tiêu chất lượng yêu cầu như thế nào, đối với sản phẩm khác hay sản phẩm gặp sự cố?

2. Hỗn hợp cao su sống khởi công ở máy móc thiết bị nhất định yêu cầu có đặc tính gì?

Như vậy công việc bắt tay đầu tiên là:

– Phân tích thận trọng những điều kiện xung quanh sản phẩm chế biến, để xác định những điều kiện đã có và chưa có, xác định tính chất hỗn hợp cao su lưu hóa đến triển khai mọi tính đặc thù.

– Định rõ quy trình sản xuất phù hợp nhất hoặc kiểm soát lại quy trình đã thực hiện gặp sự cố. Xem xét các chứng từ kỹ thuật toàn bộ máy móc thiết bị, dụng cụ phương tiện sản xuất. Dự trù các phương pháp điều chỉnh, sửa chữa, lắp đặt mới (nếu có), máy móc thiết bị và kỹ thuật thao tác.

– Chọn điều kiện lưu hóa: nhiệt độ, thời gian, kiểu thực hiện lưu hóa ở khuôn ép nóng, máy ép, nước sôi, phòng hơi nóng, nồi nhiệt áp lực v.v...

II. Nghiên cứu

Bước tiếp theo ta nghiên cứu các yếu tố cơ bản do chuyên gia chế biến cao su hay hóa cao su đặt ra:

II.1. Nghiên cứu vật tư:

– Xem xét toàn bộ nguyên liệu hóa chất có theo thực tế: như đã có sẵn trong kho ở xưởng, loại cung cấp, loại ngoại hoặc chưa nhập, loại hiếm, loại nội địa đã hoặc chưa xử lý v.v... Tiến hành xét nghiệm tính chất lý hóa từng chất một, tổng hợp lại thành

chứng từ chính xác. Ta có thể lập phiếu miêu tả kỹ thuật như đã nêu, trong đó gồm các tính chất cần xét nghiệm, như độ mịn (tỉ lệ lọt qua rây) có quy cách đã định, độ nguyên chất, tỉ trọng, độ nóng chảy, ẩm độ, tỉ lệ tro, tỉ lệ tạp chất v.v...

Nghiên cứu này rất quan trọng bởi các tính chất lý hóa của vật tư có ảnh hưởng lớn tới tác dụng cao su hay tới tính năng của các vật tư sẽ sử dụng. Thí dụ, sử dụng bột đất làm chất độn, kích thước hay độ mịn của nó là yếu tố quan trọng về tác dụng tăng cường lực; với bột đất chưa xử lý có tính acid sẽ gây trì hoãn lưu hóa hỗn hợp khi dùng MBT là chất xúc tiến chính; tạp chất Cu và Mn phát hiện với hàm lượng vượt mức sẽ gia tốc lão hóa mạnh sản phẩm; ẩm độ cao tạo cho các hạt đống cục khi hỗn luyện, độ phân tán không đạt yêu cầu v.v...

Đương nhiên, toàn bộ công dụng, tác dụng, cơ chế phản ứng với cao su của hóa chất hay ảnh hưởng tương quan giữa các chất đều phải nắm rõ (xem các chương hóa chất).

II.2. Nghiên cứu vấn đề tổng quát:

Nghiên cứu vật tư giúp biết hoặc tiên liệu được ảnh hưởng sâu xa tới sự biến đổi cao su. Nghiên cứu vấn đề tổng quát giúp chọn phương hướng đường lối để đi tới mục tiêu đã định, kết quả là quyết định chọn loại, quy cách, phẩm chất nguyên liệu hóa chất đưa vào thành phần hỗn hợp.

Vấn đề tổng quát có rất nhiều và không có giới hạn. Sự xuất hiện liên tục các hóa chất mới, những yêu cầu cải tiến kỹ thuật trong quy trình chế biến, hợp lý hóa sản xuất, các sự cố khắc phục trong sản xuất những khó khăn về nguyên liệu, vật tư khan hiếm, yêu cầu về thay thế nguyên liệu nhập, kỹ thuật mới v.v... liên tiếp đặt ra các vấn đề mới lạ.

Nghiên cứu thay dung dịch cao su bằng latex, nghiên cứu độ bám dính với kim loại, sức chịu nắng mưa, chịu nhiệt, chịu xăng dầu v.v... được xếp vào nhóm nghiên cứu này.

III. Xác định

Sau khi phân tích và nghiên cứu, ta đi đến xác định hai vấn đề đã phân tích.

III.1. Đối với hỗn hợp cao su lưu hóa (sản phẩm tiêu dùng) cần xác định rõ đặc tính của nó trong các tính chất sau:

III.1.1. Cơ tính:

- a. Kéo dãn dài: lực kéo đứt, độ dãn dài khi đứt, lực định dãn (module), lực xé rách, biến hình sau khi kéo dãn (độ trễ).
- b. Nén ép: lực nén ép, lực nổ, lực ứng với độ nén nhỏ (độ cứng shore).
- c. Tĩnh: độ dãn thường trực, độ bẹp thường trực v.v...
- d. Động: độ đàn hồi (độ nảy tung), độ phát nhiệt nội do lực nén ép, tái diễn liên tục, độ bền uốn gập tái diễn liên tục, độ bền xoắn tái diễn liên tục, độ bền va đập (résiliense), độ trễ (hystérésis), độ ma sát v.v...

III.1.2. Lý tính:

Tỷ trọng, độ trong, độ đục qua tia X, độ thấm nước, độ lão hóa (hệ số lão hóa), độ chịu nứt, độ chịu nhiệt, độ chịu hơi nước, độ chịu lạnh, độ cách điện, độ dẫn điện, độ chịu tia tử ngoại v.v...

III.1.3. Hóa tính:

Độ chịu hydrocarbon, dung môi, acid, baz, ozone, độ ăn mòn hay hư hỏng kim loại, độc tính (tiếp xúc dược phẩm, thực phẩm) v.v...

III.1.4. Các tính chất khác:

Độ phát cháy, độ chịu lửa, độ thấm khí v.v...

III.2. Đối với hỗn hợp sống, xác định các đặc tính cần có

III.2.1. Xử lý ban đầu: độ dẻo, độ co rút, độ nở (cao su khô) độ ổn định, độ đông đặc v.v...

III.2.2. Điều kiện lưu hóa: nhiệt độ và thời gian gia nhiệt, độ lưu hóa sớm (“chết trên máy” hay lúc tồn trữ), độ dẫn nhiệt, hiệu ứng đồi, độ lưu hóa môi tầng (như lớp xe vận tải).

III.2.3. Tính tương hợp: trường hợp sản phẩm chế biến có từ 2 loại hỗn hợp cao su khác nhau trở lên.

III.2.4. Điều kiện bảo quản: (trường hợp tồn trữ, gói đầu chưa đưa ngay vào khâu sản xuất khác) làm nguội tức thời, nguội tự nhiên, nhiệt độ và thời gian tồn trữ v.v...

IV. Vài lưu ý cần thiết

IV.1. Lực kéo đứt:

Sự cưỡng bức kéo dài hỗn hợp cao su lưu hóa cho đến khi đứt, chủ yếu ảnh hưởng bởi:

- a. Chất lượng cao su.
- b. Chất lượng và hàm lượng chất độn và những chất khác trộn vào cao su. Cỡ hạt (particle size) của phụ gia.
- c. Độ hòa tan và khuếch tán của các hóa chất trong cao su.
- d. Phương pháp lưu hóa.

IV.2. Sự hòa trộn:

Một công thức tốt nhưng sự hòa trộn hay lưu hóa xấu đưa tới chất lượng sản phẩm kém, do đó ta đặc biệt lưu ý hai yếu tố này.

– *Trường hợp latex:* Đối với các hóa chất phụ gia không tan trong nước (thường ở thể khô), trước khi hòa trộn vào latex cần phải tán nghiền (ở máy tán bi) thật mịn trong nước thành một thể nhũ tương. Đối với các hóa chất phụ gia tan được trong nước cũng hiếm khi rót vào latex trực tiếp ở trạng thái nguyên chất. Ngoài ra phải kết hợp với điều kiện khuấy trộn tốt nhất khi cho chúng vào latex nhằm mục đích giúp chúng phân tán đồng nhất trong latex và tránh hiện tượng kết lắng⁽¹⁾.

– *Trường hợp cao su khô:* Quy trình cán luyện (sơ luyện, hỗn luyện) cần được xác định thực tế, định rõ toàn bộ cách thức thao tác, thứ

1. Một số cơ sở sử dụng bột talc cho sản xuất nệm mousse đã không áp dụng phương thức này dẫn đến gây ô nhiễm môi trường và độc hại phổi cho công nhân.

tự, bao gồm cả thời gian đã qui định như ta đã đề cập cũng có mục đích giúp độ khuếch tán các hóa chất trong cao su được tốt và đồng bộ suốt các đợt cán luyện liên tiếp nhau. Sự khuếch tán hay phân bố tốt là mỗi hạt hay mỗi phân tử hóa chất được một lớp cao su bao bọc, sự khuếch tán xấu là xu hướng kết tụ thành “hạt to”. Như vậy cán luyện nhanh tay hay thêm chất hóa dẻo để giảm thời gian cán luyện không phải là yếu tố đủ giúp đạt độ khuếch tán tốt.

IV.3. Độ dẻo của hỗn hợp cao su khô

Độ dẻo mềm của hỗn hợp cao su không chỉ ảnh hưởng bởi chất lượng và hàm lượng chất hóa dẻo mà còn ảnh hưởng bởi tình trạng cao su nguyên thủy, tổng thời gian và quy trình cán luyện, điều kiện tồn trữ hỗn hợp v.v...

Như vậy, để hỗn hợp cao su được mềm, dẻo thêm, không nhất thiết phải tăng thêm lượng chất hóa dẻo trong công thức.

IV.4. Sự lưu hóa

Một hỗn hợp cao su lưu hóa kéo dài ở một nhiệt độ nhất định, lần lượt sẽ biến đổi trạng thái theo thứ tự như sau:

1. Trạng thái của thể dẻo nhão.

2. Đổi sang trạng thái đặc nhưng mặt cắt vẫn còn tính dính: ở trạng thái này hỗn hợp đã được định hình và lưu hóa chưa tới mức.

3. Trạng thái đặc dai lên dần tới mức dai bền nhất: ta gọi là lưu hóa tới mức hay lưu hóa tối ưu, là khoảng thời gian ngắn nhất ở nhiệt độ nhất định, lực kéo đứt của hỗn hợp lưu hóa đạt tới mức tối đa.

4. Trạng thái đặc cứng bở: lưu hóa quá mức.

5. Trạng thái thể mềm rời tới nhão dính: trạng thái hoàn nguyên.

Cần biết, tùy theo bản chất của chất xúc tiến lưu hóa, diễn tiến lưu hóa có thể có “hiệu ứng đồi” suốt thời gian dài, các tính chất cơ lý của hỗn hợp cao su lưu hóa vẫn duy trì ở trị số cao gần mức tối ưu, ứng dụng cho sản xuất mặt hàng cao su chịu nhiệt.

Hỗn hợp cao su cần thực hiện lưu hóa ở mức tối ưu. Muốn biết rõ, ta cho cán hỗn hợp cùng một công thức, gia nhiệt, lưu hóa từng thời gian khác nhau ở cùng một nhiệt độ nhất định và tất cả đưa qua kiểm nghiệm trên máy đo độ bền đứt.

Ngày nay để đơn giản hóa tiến trình trên, các nhà khoa học đã phát minh máy đo lưu biến – Rheometer – theo dõi hỗn hợp suốt cả quá trình lưu hóa. Ảnh hưởng của thời gian lưu hóa đến mức độ lưu hóa (đặc trưng bằng momen xoắn) sẽ được máy tự động ghi nhận và dựng lên đường cong lưu hóa. Từ đường cong này chúng ta có thể xác định được thời gian lưu hóa tối ưu, thời gian gia công, tốc độ lưu hóa cũng như khuynh hướng thoái hóa của sản phẩm.

IV.5. Hiện tượng phụ của sự lưu hóa

Sử dụng lưu huỳnh làm chất lưu hóa hỗn hợp, ta lưu ý các hiện tượng để tránh xảy ra:

1. Sự gia nhiệt lâu dài gây phân hủy phân tử cao su làm cho sản phẩm mau hỏng và hỗn hợp càng chứa nhiều lưu huỳnh càng hỏng nhanh: hiện tượng lão hóa.

2. Lưu huỳnh tự do còn tồn tại trong hỗn hợp đã lưu hóa có xu hướng hóa hợp dần dần với hỗn hợp, tốc độ này tùy thuộc vào điều kiện tồn trữ hay sử dụng: hiện tượng hậu lưu hóa hay lưu hóa tiếp tục.

3. Mặt khác, lưu huỳnh tự do chưa hóa hợp hết với cao su sẽ di chuyển ra mặt ngoài hỗn hợp đã lưu hóa thành một lớp trắng mỏng (S tự do thấp) hoặc kết tinh, màu vàng óng ánh (S tự do cao): còn gọi là hiện tượng nổi mốc (repoudre efflorescence).

Như vậy, trong lập công thức, ta thận trọng định lượng dùng lưu huỳnh, chất xúc tiến, trợ xúc tiến và điều kiện lưu hóa, để tránh các hiện tượng nói trên.

D. TIỀN HÀNH LẬP CÔNG THỨC – NGHIÊN CỨU ĐẶC BIỆT

I. Công thức và nghiên cứu tại phòng thí nghiệm

Sau khi nắm rõ các vấn đề đặt ra cùng với các dữ liệu liên quan, ta lập ra công thức sơ bộ. Trước tiên, bao giờ cũng phải ghi nguyên liệu đầu tiên là cao su, trường hợp có nhiều loại cao su khác nhau khi cộng lại vẫn là 100 phần (thí dụ crêpe + tờ).

Tiếp theo, đưa vào các hóa chất cần thiết cho sự biến đổi để đạt các tính năng yêu cầu, lượng dùng tính theo tỷ lệ % đối với cao su, trong đó một số chất tỷ lệ dùng không được quá giới hạn. Ta kể tuần tự các loại hóa chất phổ biến: chất độn (nếu là loại có độn), chất hóa dẻo, chất lưu hóa, xúc tiến lưu hóa, trợ xúc tiến, phẩm màu (nếu có), chất kháng lão...

Công thức sơ bộ lập ra do suy luận của ta qua sự hiểu biết về công dụng, tác dụng, cơ chế phản ứng cao su hay ảnh hưởng tương quan giữa các nguyên liệu hóa chất. Như vậy không có cơ sở vững chắc, chính xác, cần phải được kiểm chứng qua thử nghiệm, bởi có nhiều chất chỉ cần thay đổi nhỏ hàm lượng cũng đủ để thay đổi chất lượng sản phẩm, hay lượng dùng thấp nhưng hiệu quả lại rất lớn. Công thức sơ bộ này còn gọi là công thức lý thuyết. Nên biết loại công thức này cho kết quả tương đối chính xác, khi người lập càng có nhiều kinh nghiệm thực hành, trong lúc đã nắm vững lý thuyết.

Dựa vào công thức sơ bộ, ta xây dựng hàng loạt công thức thử nghiệm ban đầu bằng cách thay đổi thành phần hoặc lượng dùng, hoặc cả hai, những chất có hiệu quả tạo ra chất lượng theo yêu cầu. Trong đó, ta có thể giữ không đổi:

- Các chất cơ bản với tỷ lệ xác định cao su, chất độn, chất hóa dẻo.
- Hoặc hàm lượng chất gia tốc, chất kháng lão, phẩm màu v.v...
- Hoặc lượng hay thể tích chất độn v.v... (xem mục E - Thí dụ về lập công thức phòng thí nghiệm).
- Độ polymer hóa của cao su (trường hợp cao su butadiene), độ dẻo và độ đàn hồi của cao su sử dụng.

Tiến hành cân đong, cán luyện, lưu hóa hỗn hợp ứng với mỗi

công thức thử đầu và kiểm nghiệm tính chất cơ lý hóa hỗn hợp đã lưu hóa.

Các đặc tính về gia nhiệt, thời gian, nhiệt độ lưu hóa và độ lưu hóa sớm của hỗn hợp ứng với loạt công thức thử đầu chỉ có tính cách ước lượng. Do đó, chọn một hoặc vài công thức ở loạt thử đầu ta triển khai loạt công thức thử đợt 2 qua sự thay đổi tỷ lệ chất xúc tiến và chất trì hoãn lưu hóa. Từng hỗn hợp sẽ được lưu hóa, các chặng kỳ ba phút, trong giới hạn mong muốn, để chọn hỗn hợp có hàm lượng chất gia tốc đạt mức lưu hóa tối hảo ở nhiệt độ và thời gian lưu hóa đã định sẵn từ lúc đầu.

Nếu như sản phẩm yêu cầu quan trọng về lão hóa, như tồn trữ nhiều năm, hạn dùng v.v... dựa vào công thức tối hảo ở đợt thứ hai, ta triển khai loạt công thức thử cuối, thay đổi chất lượng và hàm lượng dùng chất kháng lão. Từng hỗn hợp sẽ chịu kiểm nghiệm, về độ lão hóa đã định: lò nhiệt lão hóa, lò bơm oxygen, tia tử ngoại hoặc ánh nắng v.v...

Từ kết quả cuối, ta có được một công thức phòng thí nghiệm tối hảo mọi mặt. Nguyên liệu hóa chất sử dụng không bị lãng phí do sử dụng dư thừa, cũng như bảo đảm về mặt chất lượng ở ngay chính công thức. Như thế, qua nhiều quá trình thử nghiệm thì công thức lập ra cuối cùng có tính tối hảo vì dựa trên cơ sở khoa học thực nghiệm.

II. Công thức xưởng và nghiên cứu áp dụng

Từ công thức phòng thí nghiệm, ta chuyển qua công thức xưởng dựa vào năng suất và tình trạng máy móc thiết bị. Đối với những chất có lượng dùng thấp cũng cần phải ghi chú cho rõ. Thành phần không cần ghi theo thứ tự như ở công thức phòng thí nghiệm, mà ghi sao cho người cân đong và cán luyện rõ và dễ làm việc.

Công thức xưởng áp dụng vào sản xuất dưới sự kiểm soát của phòng thí nghiệm, phòng kỹ thuật.

Sau khi cân đong, thực hiện cán luyện theo quy trình đã đề

xuất, kiểm tra thời gian từng công đoạn, đo nhiệt truyền qua hỗn hợp, nhiệt độ nước giải nhiệt trực máy, trích các mẫu ở từng công đoạn, đo độ dẻo và độ co rút, ta có thể khảo sát các đường biểu diễn biến thiên theo thời gian, giúp điều chỉnh (nếu có) quy trình cán luyện hay định thời gian hoàn tất được đúng hơn. Khâu định hình hỗn hợp cao su được tiến hành tương tự, nhưng đặc biệt lưu ý tới độ lưu hóa sớm có thể gây “chết trên máy” các hỗn hợp đang định hình (như ói nhả chẳng hạn) hoặc đã qua một thời kỳ tồn trữ (như vụn thừa chẳng hạn).

Tiếp tục theo dõi và kiểm tra các khâu trong quy trình sản xuất, nhất là khâu lưu hóa, kiểm tra độ dẻo trước khi lưu hóa, nhiệt độ và thời gian gia nhiệt, áp lực v.v...

Cuối cùng, lấy nhiều sản phẩm hoàn tất đưa kiểm tra tính chất cơ lý hóa và so sánh với các tính chất có được ở phòng thí nghiệm. Tổng quát, kết quả có sự chênh lệch do có sự khác biệt về điều kiện làm việc. Một số tiêu chuẩn được công nhận như sau:

- Lực kéo đứt: $\pm 8\%$
- Độ cứng: ± 3 độ shore
- Độ ma sát mài mòn: $\pm 12\%$
- Đặc tính khác giảm sau lão hóa: $- 10\%$

Hoàn tất nghiên cứu sản xuất, phòng thí nghiệm và phòng kỹ thuật bàn giao cho từng khâu, bộ phận trong quy trình chế biến, để lại xưởng một cán bộ kỹ thuật chịu trách nhiệm chung với cán bộ quản lý, nhưng vẫn lập ra mối quan hệ chặt chẽ với xưởng sản xuất. Trong đó phòng thí nghiệm là một bộ phận chủ yếu của phòng kỹ thuật.

E. THÍ DỤ HƯỚNG DẪN VỀ LẬP CÔNG THỨC PHÒNG THÍ NGHIỆM

Ta lấy ví dụ tương đối đơn giản để lập công thức hỗn hợp cao su chế biến túi chườm lạnh, cơ bản là cao su thiên nhiên.

I. Phân tích

1. Là cái túi tròn dẹp cơ bản là cao su, chứa nước đá cục.
2. Chườm ở bụng, trán bệnh nhân.
3. Tiêu thụ ở ngành y tế và nhân dân.

Do đó sản phẩm có yêu cầu:

1. Chịu lạnh ở 0°C – chịu trọng lượng khối nước đá – không thấm nước – miệng túi dễ vô nước đá, kín.
2. Truyền nhiệt tốt – không tiếp xúc được phẩm, thực phẩm.
3. Đẹp, bền, rẻ, gọn, sạch sẽ.

Qua hình dạng và yêu cầu kỹ thuật mặt hàng có thể thực hiện qui trình chế biến theo lối tiểu thủ công nghiệp, hỗn hợp cao su ép đúc khuôn, lực ép cao để hỗn hợp dễ đạt kháng thấm nước. Miệng túi tương đối lớn cho phép sử dụng nòng ruột bằng kim loại (tạo rỗng ruột). Sau lưu hóa tháo khuôn lấy nòng ruột ra qua cặp vis giao đầu và cần có một chất trơn không ảnh hưởng hỗn hợp cao su lưu hóa: chọn nước xà bông không có xút dư và rửa nước (lập lược đồ quy trình chế biến).

Xưởng đã có: một máy cán luyện hỗn hợp cao su, hở, hai trục 300mm × 600mm, có nước giải nhiệt; năm máy ép thót 400mm × 400mm, nhiệt hơi nước hoạt động tốt v.v... Cần trang bị năm bộ khuôn và nòng ruột bằng hợp kim nhôm (bản vẽ kỹ thuật), gia công hai bộ vis đôi, v.v...

Để cho cổ túi chườm không bị biến dạng, gia công bộ cổ + nắp nhựa, một khuôn joint tròn, (các bản vẽ), sử dụng hỗn hợp cao su vụn thừa ép đúc để nắp được kín, v.v...

Mặt bằng sản xuất cần sạch sẽ, tránh nhiễm bẩn các loại màu khác.

Thót máy ép nhỏ chỉ đủ cho 1 khuôn/thành phẩm/đợt, cần lưu hóa nhanh để tăng sản lượng nhưng phù hợp thời gian thao tác.

II. Nghiên cứu

II.1 Nghiên cứu vật tư:

– Xem xét toàn bộ nguyên liệu hóa chất có theo thực tế: đã có sẵn trong kho xưởng hay chưa nhập, loại cung cấp, loại ngoại hay nội địa, đã xử lý hay chưa v.v...

– Tiến hành kiểm tra các tính chất lý hóa (đã định trước) của từng chất một, từ đó tổng hợp lại thành chứng từ chính xác.

– Tiếp đến thực hiện lập phiếu miêu tả kỹ thuật về các tính chất đã kiểm tra như: độ mịn (tỷ lệ lọt qua rây), độ nguyên chất, tỷ trọng, nhiệt độ nóng chảy, độ ẩm, tỷ lệ tro, tỷ lệ tạp chất (Cu, Mn...) v.v...

II.2. Nghiên cứu vấn đề tổng quát:

Từ nghiên cứu vật tư (dựa vào bảng miêu tả kỹ thuật) ta quyết định chọn loại, quy cách, phẩm chất của nguyên liệu, hóa chất đưa vào thành phần hỗn hợp sao cho đạt được yêu cầu về chế biến túi chườm lạnh.

Chẳng hạn để giảm giá thành sản phẩm túi chườm lạnh ta tăng tỷ lệ chất độn sử dụng lên 20% tổng lượng chất độn CaCO_3 dùng cho túi chườm nóng xuất khẩu. Thay thế một phần CaCO_3 bằng tinh bột đất nhưng chất lượng sản phẩm vẫn được đảm bảo.

III. Xác định:

III.1. Đối với hỗn hợp cao su lưu hóa cán có:

III.1.1. Lý tính:

- Tỷ trọng $d = 1,1 - 1,2$ (không độn cao quá 50%)
- Độ dày trung bình: 2mm. Định hình tròn trung bình 0,2m, cắt ở tờ hỗn hợp cao su cán ra (đủ truyền nhiệt + nhẹ).
- Màu đỏ (phẩm màu hữu cơ chịu nhiệt sẵn có).
- Độ thấm nước: xem như không thấm nước.
- Hệ số lão hóa: $70^\circ\text{C} \times 48$ giờ lớn hơn 0,8.

III.1.2. Cơ tính:

- Lực kéo đứt lớn hơn $1800\text{N}/\text{cm}^2$ (lúc ra khuôn tháo nòng ruột).

- Độ giãn dài khi đứt lớn hơn 600% (chịu một độ giãn gấp 4 lần lúc đang nóng 80–100°C).

- Độ dư không lớn hơn 20% (tránh biến hình miệng túi chườm, sau khi tháo nòng ruột).

- Độ cứng: 40–45 độ shore A (tính mềm giảm sự gel hóa).

III.2. Đối với hỗn hợp cao su sống cần có:

- Độ dẻo: 20 độ mooney (dễ nhào, chảy trong khuôn không bị khuyết tật lúc lưu hóa).

- Lưu hóa: 7 phút ở 140°C (vừa thời gian rửa nước thành phẩm lưu hóa đợt trước, cắt định hình tròn hỗn hợp sống, cần kiểm soát trọng lượng và chuẩn bị đợt lưu hóa tiếp. Nồi hơi được phép sử dụng ở áp lực 4kg/cm², tương ứng với 151°C. Quyết định nhiệt độ 140°C trên nhiệt độ nóng chảy của lưu huỳnh và ứng với nhiệt cung cấp của hơi nước).

- Tồn 3 ngày để tập trung vụn thừa (déchets) cán lại không bị "chết trên máy" (grillage).

IV. Tiến hành lập công thức phòng thí nghiệm:

IV.1. Công thức sơ bộ (thành phần phụ gia tính trên cao su khô):

- Cao su tờ xông khói loại I:	100
- CaCO ₃ nội địa đã rây:	20%
- Bột đất trắng mịn (lô 2):	20%
- Oxy kẽm ngoại (ZnO số 3):	12%
- Acid stearic dạng hạt (Nhật):	2,5%
- Lưu huỳnh:	1,7%
- MBT Nhật (Accelerator M):	1%
- DPG Nhật (Accelerator D):	0,5%
- Phẩm màu đỏ:	0,6%
- Antioxydant PBN:	1%

Lý luận trong lúc lập công thức trên:

1. Hỗn hợp không cần có tính bền đặc biệt đối với dầu, với nhiệt. Do đó dùng cao su thiên nhiên, đã có loại tờ xông khói tồn trữ 1 tháng. Dùng loại I để màu sắc tươi và ít tạp chất (ít chất cấu tạo không phải cao su) để ít ảnh hưởng tính hút nước. Độ dẻo đo được 60 độ mooney, vậy loại này tiên đoán cũng phải hóa dẻo lâu hơn (sau này) ở quy trình cán luyện.

2. Tỷ trọng sản phẩm từ 1,1 – 1,2 nên không được độn cao, và lại hiện nay xưởng chỉ có loại chất độn trơ số lượng cao là CaCO_3 , và bột đất các loại dùng lượng cao sẽ giảm độ kéo đứt, tăng độ cứng gây tét miệng túi chườm lúc tháo nòng ruột ra khuôn. Định tổng lượng độn được 40%.

Chọn bột đất trắng ở lô 2 vì loại bột đã có này lọt qua được rây 325 mesh, tăng cường lực được một phần, màu trắng ít ảnh hưởng màu sắc, nhưng pH acid sẽ gây trì hoãn tác dụng MBT mà ta dự kiến sẽ dùng, ngoài ra bột đất này có hàm lượng Cu, Mn khá cao; do đó để không quá hàm lượng quy định 0,001% Cu, Mn trong tổng lượng độn và vì không có chất kháng đồng ta quyết định dùng tỷ lệ 20% – phối hợp với CaCO_3 phẩm nhẹ là 20% có tính kiềm trung hòa pH acid của bột đất này – Giá bột đất rẻ hơn CaCO_3 nhiều.

3. Sử dụng oxyt kẽm ngoại vì hàm lượng nguyên chất cao không làm đen hỗn hợp lưu hóa, nhuộm trắng để màu sắc tươi lên. Sẽ dùng MBT để làm chất xúc tiến lưu hóa, do đó định tỷ lệ tăng hoạt là 5% – 7% tác dụng truyền nhiệt, nhuộm màu trắng, tăng bền phẩm màu sẽ sử dụng.

4. Acid stearic được sử dụng vì có tác dụng tăng hoạt MBT có phối hợp ZnO: 1%. Do không có sáp paraffin để tăng độ dẻo, kháng thấm nước hỗn hợp lưu hóa + hóa dẻo hỗn hợp cao su, dùng thêm 1,5% acid stearic.

5. Lưu huỳnh là chất chủ yếu trong thành phần hỗn hợp cao

su lưu hóa. Sự lưu hóa biến đổi cao su sống để trở nên bền là nhờ vào lưu huỳnh như ta đã biết. Do có sử dụng chất xúc tiến lưu hóa, nên ta giới hạn lượng dùng cho sản phẩm loại mềm là 0,5 – 3%. Ta chọn tỉ lệ 1,5%, nhưng do có sử dụng chất độn, lưu huỳnh bị hấp thụ một ít, ta tăng lên thêm 0,2%, tổng cộng 1,7%.

6. Do nhiệt độ đã định là 140°C, chọn chất gia tốc dùng thường nhất hiện nay là mercaptobenzothiazole (MBT) có tác dụng gia tốc lưu hóa nhanh kể từ nhiệt độ 120°C, cần phối hợp với diphenyl guanidine (DPG) để trở thành gia tốc cực nhanh nhưng dễ tạo tính lưu hóa sớm. Hỗn hợp không có yêu cầu tồn trữ lâu ngày và không qua công đoạn ói nhả nên sử dụng phối hợp được. Ngoài mục đích gia tốc lưu hóa nhanh MBT tạo cho sản phẩm có tính lưu hóa tốt, DPG ngược lại nhưng có tính cải thiện tính chất sản phẩm. Qua lượng giới hạn MBT chọn tỷ lệ 1%, DPG: 0,5%.

7. Phẩm màu đỏ hữu cơ chịu nhiệt có khả năng nhuộm cao, ta định lượng 0,6%.

8. Phenyl-β-naphthylamine (PBN) kháng oxy hóa tự nhiên cho hỗn hợp lưu hóa, còn có tính kháng nhiệt, nhưng lại có ảnh hưởng tới màu sắc, do đó ta dùng lượng trung bình 1%, trong giới hạn 0,5–2%.

IV.2. Loạt công thức thử đầu

Từ công thức trên, ta lập ra loạt công thức thử đầu, thí dụ là năm công thức sau đây:

	CT thứ 1	CT thứ 2	CT thứ 3	CT thứ 4	CT thứ 5
- Tờ xông khói L1	100	100	100	100	100
- CaCO ₃	20%	20%	20%	25%	20%
- Bột đất	20%	20%	20%	15%	10%
- ZnO	12%	12%	10%	10%	10%
- Acid stearic	2,5%	2,5%	2%	2%	2%

- Sulfur	1,7%	1,7%	1,5%	1,5%	1,5%
- Accelerator M	1%	1%	1%	1%	1%
- Accelerator D	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
- Màu đỏ	0,6%	0,5%	0,4%	0,4%	0,4%
- Anti - O ₂ PBN	1%	1%	1%	1%	1%

Thí dụ kết quả đạt được:

- Lực kéo đứt (N/cm ²)	2.150	2.104	2.100	2.090	2.270
- Độ dãn đứt (%)	602	601	670	749	751
- Độ biến dạng sau khi đứt (%)	20	20	18	14	12
- Độ cứng shore A	50	50	46	42	42
- Lưu hóa tối hảo ở 140°C (phút)	10	10	12	11	9
- Màu đỏ	hơi sậm	vừa ý	vừa ý	vừa ý	vừa ý

So sánh với các tính chất đã định hoặc với chỉ tiêu chất lượng quy định, ta thấy công thức thử đầu số 4 và số 5 đạt, trong khi đó công thức số 5 có giá trị kinh tế kém số 4, do lượng độn thấp. Do đó, ta chọn công thức thử đầu số 4, giảm được tỷ lệ ZnO, acid stearic và phẩm màu, tổng lượng độn vẫn 40%, các đặc tính yêu cầu đều vượt (dự trù sẽ giảm nhẹ trong sản xuất thực tế).

IV.3. Loại công thức thử đợt 2

Qua công thức thử đầu số 4, ta triển khai loại công thức thay đổi hàm lượng chất gia tốc để đưa điều kiện lưu hóa tối hảo 140°C là 7 phút theo yêu cầu, với ví dụ sau đây:

CT	CT thứ 1	CT thứ 2	CT thứ 3	CT thứ 4	CT thứ 5
- Tờ xông khói L1	100	100	100	100	100
- CaCO ₃	25%	25%	25%	25%	25%
- Bột đất	15%	15%	15%	15%	15%
- ZnO	10%	10%	10%	10%	10%

- Acid stearic	2%	2%	2%	2%	2%
- Sulfur	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
- Accelerator M	1,2%	1,1%	1%	1%	1%
- Accelerator D	0,5%	0,6%	0,7%	0,6%	0,8%
- Màu đỏ	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
- Anti - O ₂ PBN	1%	1%	1%	1%	1%

Ta chọn công thức đạt lưu hóa tối hảo ở điều kiện lưu hóa đã định nhưng chỉ làm thay đổi các đặc tính trên rất nhẹ. Thí dụ trong loạt công thức thử đợt 2 qua kết quả kiểm nghiệm thấy công thức số 3 đạt yêu cầu (7 phút 140°C), ta chọn công thức này, và triển khai loạt công thức thử đợt 3.

IV.4. Loạt công thức thử đợt 3

CT	CT thứ 1	CT thứ 2	CT thứ 3	CT thứ 4	CT thứ 5
- Tờ xông khói L1	100	100	100	100	100
- CaCO ₃	25%	25%	25%	25%	25%
- Bột đất	15%	15%	15%	15%	15%
- ZnO	10%	10%	10%	10%	10%
- Acid stearic	2%	2%	2%	2%	2%
- Sulfur	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
- Accelerator M	1%	1%	1%	1%	1%
- Accelerator D	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%
- Màu đỏ	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
- Anti - O ₂ PBN	1%	1,2%	1,5%	0,8%	0,5%

Sau khi cân đong, cán luyen, lưu hóa theo loạt công thức trên, ta cho thử lão hóa ở lò nhiệt 70°C x 48 giờ từng công thức một; tất cả các kết quả đo cơ tính, lý hóa tính được so sánh với nhau. Thí dụ các công thức thứ 1, 2, 3 đều đạt về độ lão hóa, ta chọn công thức 1 vì lượng dùng thấp, bao gồm màu sắc của hỗn hợp không ảnh hưởng tiếp tục do tăng lượng chất kháng lão PBN (loại này gây ảnh hưởng màu sắc hỗn hợp lưu hóa).

Vậy cuối cùng ta đạt công thức phòng thí nghiệm hoàn chỉnh nhất

1. Cao su tờ xông khói phẩm hạng 1:	100
2. CaCO_3 nội địa đã rây:	25%
3. Bột đất trắng mịn (lô 2):	15%
4. Oxy kẽm ngoại (Nhật số 3):	10%
5. Acid stearic dạng hạt (Nhật):	2%
6. Lưu huỳnh:	1,5%
7. Accelerator M (Nhật):	1%
8. Accelerator D (Nhật):	0,7%
9. Màu đỏ hữu cơ chịu nhiệt:	0,4%
10. Antioxidant PBN (Bayer):	1%

Công thức xưởng tiến hành đã nêu.