

## CHƯƠNG XI

# CHẤT LƯU HÓA CAO SU

Sự lưu hóa cao su được định nghĩa như sau:

– *Định nghĩa cũ*: Là phản ứng giữa cao su và lưu huỳnh, để biến đổi cao su sống từ trạng thái có tính dẻo ưu việt trở thành trạng thái đàn hồi ưu việt bền hơn.

Qua định nghĩa trên, ta liên tưởng tính đàn hồi có được là nhờ vào sự lưu hóa. Trong khi đó tính đàn hồi là tính sẵn có của phân tử cao su, và ngày nay, chất gây ra sự biến đổi cao su sống trở nên bền không hẳn là lưu huỳnh và không phải luôn luôn có sự gia nhiệt, nên định nghĩa trên được thay đổi như sau:

– *Định nghĩa mới*: Lưu hóa cao su là sự biến đổi cao su sống có xu hướng duy trì tính đàn hồi vừa làm giảm tính dẻo của nó.

Ngày nay, lưu huỳnh vẫn là chất sử dụng phổ cập trong các qui trình chế biến nên ta nhất trí vẫn dùng từ “lưu hóa” và những chất gây ra biến đổi này là “chất lưu hóa”. Khi dùng chất khác lưu huỳnh ta thêm tên của nó, chẳng hạn trường hợp selenium ta gọi là chất lưu hóa Se hay lưu hóa cao su với selenium.

Nếu không kể đến tiến trình lưu hóa cao su tiến bộ ngày nay có sự tham gia của năng lượng nguyên tử, nói chung sự lưu hóa thực hiện đều nhờ vào hóa chất mà ta gọi là chất lưu hóa được phát hiện như sau:

Lưu huỳnh (Goodyear, 1839 – Hancock 1842) – sulfur chloride ( $S_2Cl_2$ ) (Parkes 1846) – pentasulfur antimon (Burke, 1847) – dẫn

xuất nitro (Ostromislensky 1912) – selenium và tellurium (Klopstock, 1913) – benzoyl peroxide (Ostromislensky, 1915) – lưu huỳnh mới sinh (Peachey, 1918) – selenium (Boggs, 1918) – diazo aminobenzene và dẫn xuất (Buizov, 1921) – disulfur tetraalcoylthiuram (Romani, 1921) – sulfur thiocyanate (Le Blanc và Kroger 1925) – quinone halogen (Fisher, 1931) – tellurium (Edland, 1932) – phenol hay amine + chất oxy (Fisher 1938 – hợp chất kim loại hữu cơ (Midgley, Henne và Shepard, 1934) – quinone – imine (Fisher, 1936), nhựa hoạt tính phenol formol (Rubber – Stichting, 1939) v.v... (xem chương Lưu hóa).

Ta đề cập những chất thông dụng nhất.

## ***I. LƯU HUỖNH***

### ***1. Khái quát:***

- Tên khác: Lưu hoàng, diêm sanh, diêm sinh, soufre, sulfur.
- Ký hiệu: S
- Phân loại: Trên thị trường có 4 thể chính: Lưu huỳnh thối, lưu huỳnh thăng hoa, lưu huỳnh thăng hoa rửa lại, lưu huỳnh kết tủa.

### ***2. Tính chất:***

#### ***a. Tính chất chung:***

Chất màu vàng, tỉ trọng  $d = 2,07$ , không mùi, không vị, không tan trong nước, tan ít trong cồn, ether, glycerine, tan nhiều trong carbon disulfide, chà xát phát sinh điện âm. Ở trạng thái nguyên chất có phản ứng trung tính. Độ dẫn điện và dẫn nhiệt kém. Nóng chảy ở  $119^{\circ}\text{C}$ ; thành chất lỏng màu vàng nhạt, trong, sậm màu ở  $160^{\circ}\text{C}$ ; hóa dày và nhão ở  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ , trở lại lỏng ở  $330^{\circ}\text{C}$  và bốc hơi màu nâu ở  $444,6^{\circ}\text{C}$ . Nhiệt độ bốc cháy là  $266^{\circ}\text{C}$ , với ngọn lửa màu xanh lam và bốc khí anhydride sulfurous ( $\text{SO}_2$ ) hôi.

#### ***b. Tính chất từng thể lưu huỳnh:***

- + Lưu huỳnh kết tủa: dạng bột mịn, màu vàng cực nhạt gần

như trắng, không mùi, không vị, vô định hình. Tan hoàn toàn trong carbon disulfide. Qui trình chế tạo phức tạp.

Rất thích hợp sử dụng trong công nghiệp chế biến cao su tinh khiết, nhất là sản phẩm cao su dùng trong các ngành dược phẩm, thực phẩm.

+ Lưu huỳnh trắng hoa rửa lại: đó là lưu huỳnh trắng hoa được xử lý với ammoniac loãng để khử acid sulfuric và sulfide arsenic. Rửa tiếp với nước qua rây lược, khử kiềm, sấy khô ở nhiệt độ thấp.

Dạng bột mịn màu vàng nhạt, khô, không mùi, không vị, có phản ứng trung tính. Thích hợp sử dụng cho chế biến sản phẩm cao su và latex (mủ cao su nước).

+ Lưu huỳnh trắng hoa: dạng bột mịn, màu vàng, không mùi, không vị, có cấu tạo là hỗn hợp gồm một ít lưu huỳnh tinh thể và phần lớn là lưu huỳnh vô định hình. Tan ít trong carbon disulfide, nung nóng kéo dài ở 100°C mới tan nhiều trong dung môi này. Có thể phân biệt loại này qua sự phai màu và vón cục khi cho lâu vào nước sôi. Nó thường chứa lượng nhỏ acid sulfuric và ẩm độ. Thường được sử dụng cho chế biến sản phẩm cao su với điều kiện hàm lượng  $H_2SO_4$  không quá 0,2%.

+ Lưu huỳnh thối: dạng thối cứng giòn, màu vàng lóng lánh, có cấu trúc tinh thể, vỡ bề khi nén ép, hầu như tan hoàn toàn trong carbon disulfide. Loại này còn chứa nhiều tạp chất. Không dùng cho công nghiệp cao su.

### ***3. Công dụng - tác dụng:***

Lưu huỳnh được sử dụng là chất lưu hóa cho cao su và latex thiên nhiên, tổng hợp, ngoại trừ cao su chloroprene.

Đây là chất chủ yếu, sử dụng phổ biến để chế biến mặt hàng cao su tiêu dùng hơn 100 năm nay. Có tác dụng lưu hóa qua sự thành lập cầu nối giữa các phân tử hydrocarbon cao su. Nếu không có lưu huỳnh hay chất lưu hóa khác thì sự lưu hóa không xảy ra và cao su vẫn ở trạng thái sống.

Để sự lưu hóa xảy ra mau lẹ, cần phải sử dụng các chất phụ trợ lưu hóa, quan trọng nhất là chất xúc tiến. Tùy theo bản chất, lượng dùng của chất này, sự lưu hóa có thể thực hiện ở nhiều nhiệt độ và thời gian khác nhau, từ sự tự lưu hóa ở nhiệt độ bình thường cho tới nhiệt độ 160°C. Thông thường nhất là từ 120°C đến 160°C, trên độ nóng chảy của lưu huỳnh, với điều kiện không dùng chất xúc tiến lưu hóa cực nhanh.

Trong qui trình cán luyện hỗn hợp cao su, hợp lý nhất là phải làm sao cho lưu huỳnh phân tán tốt trong cao su vì đây là chất chủ yếu và chỉ sử dụng lượng nhỏ theo đà phát triển ngày nay. Do đó vấn đề nhồi cán lưu huỳnh trước hay sau trong qui trình cán luyện cần phải đặt ra, nhưng bất kỳ trước hay sau cũng phải luôn luôn bảo đảm sự phân tán của nó được tốt.

Đối với trường hợp chế biến sản phẩm cao su lưu hóa từ latex, lưu huỳnh không thể hòa trộn ở trạng thái thương mại ban đầu mà cần phải xử lý biến đổi thành 1 trong 3 dạng:

+ **Dạng khô đã tẩm hóa chất khác:** lưu huỳnh thương mại đem tán nghiền khô chung với “chất phân tán hóa” và “tẩm ướt hóa”, hai chất đặc biệt sử dụng cho latex này sẽ bao bọc các hạt tử lưu huỳnh, tạo cho chúng ở trạng thái cô lập. Trộn vào latex sẽ không khó khăn.

Do hai loại chất nói trên rất đắt giá và khan hiếm ở nước ta, phương pháp này không kinh tế.

+ **Dạng thể giao trạng:** lưu huỳnh thể giao trạng có được qua sự khuếch tán chẳng hạn từ anhydride sulfuric và acid sulfuric. Như thế nó sẽ rất mịn, nhưng cách này ít sử dụng do có tính acid.

+ **Dạng khuếch tán “bùn”:** lưu huỳnh khô được tán nghiền (hoặc cùng với các chất phụ gia khác) với nước liên tục nhiều giờ ở máy nghiền bi (broyeur à boulets), có hiện diện của chất phân tán, tẩm ướt và chất kiềm (tỷ lệ dùng cực thấp nếu kéo dài thời gian phân tán và chất kiềm dùng để trung hòa  $H_2SO_4$ , nếu có).

Cách này được áp dụng rộng rãi.

Sau hết, trong quá trình lưu hóa với lưu huỳnh thường có các hiện tượng phụ xảy ra, được tóm tắt như sau:

\* Hiện tượng “nổi mốc” màu trắng hoặc tinh thể óng ánh màu vàng còn gọi là hiện tượng phát phấn ở mặt ngoài sản phẩm. Nguyên nhân là có lượng lưu huỳnh tự do còn tồn tại ở sản phẩm đã lưu hóa (chưa hóa hợp hết), di chuyển kết tinh ra mặt ngoài, chủ yếu là do sử dụng lượng lưu huỳnh cao, hoặc gia nhiệt chưa đủ thời gian và nhiệt độ qui định, hoặc do tốc độ hóa hợp với cao su chậm hoặc do sự làm nguội hỗn hợp cao su đang ở nhiệt độ nóng chảy của lưu huỳnh.

\* Hiện tượng lão hóa làm phân hủy phân tử cao su khi gia nhiệt, lưu hóa kéo dài nhất là sử dụng lượng lưu huỳnh quá cao.

\* Hiện tượng hậu lưu hóa: lưu huỳnh tự do còn tồn tại có xu hướng tự hóa hợp dần dần với cao su gây biến đổi các tính chất ban đầu đạt được của sản phẩm.

#### ***4. Lượng dùng:***

Sự lưu hóa xảy ra (hay đủ xác định có sự lưu hóa) khi có lượng lưu huỳnh hóa hợp là 0,15% đối với trọng lượng cao su.

Lượng dùng tổng quát cho các hỗn hợp:

– *Cao su lưu hóa mềm*: 0,5 – 3% đối với trọng lượng cao su và có sử dụng chất gia tốc lưu hóa. Có thể sử dụng lên tới 10% để sản phẩm cứng lên, nhưng thận trọng do các phản ứng phụ dễ xảy ra.

– *Cao su lưu hóa bán cứng*: 10 – 25% đối với trọng lượng cao su, có chất xúc tiến lưu hóa. Ít khi dùng tới lượng lưu huỳnh này bởi chất lượng sản phẩm kém.

– *Cao su cứng ebonite*: từ 25 – 60%, thận trọng dễ gây lưu hóa sớm.

#### ***5. Ghi chú:***

Hiện tượng hỗn hợp cao su “chết” trên máy hay lưu hóa sớm là hiện tượng cao su bị lưu hóa một phần ngoài ý muốn.

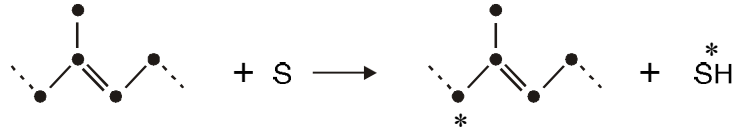
### 6. Cơ chế lưu hóa với lưu huỳnh:

Trước tiên, có sự hiện diện của lưu huỳnh ở cao su, một nguyên tử hydrogen của carbon  $\alpha$  - methylene tự tách rời cho ra một gốc hydrocarbon và một gốc sulfuhydryl:



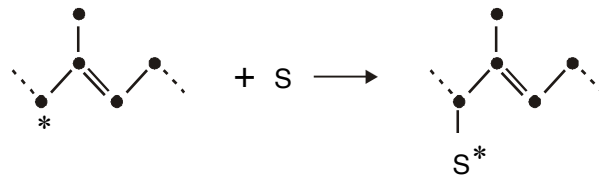
(chuỗi phân tử cao su thiên nhiên)

Để đơn giản hóa, ta thay thế bằng lược đồ:



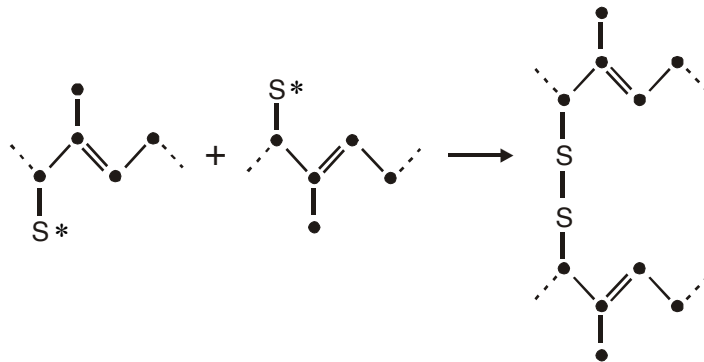
Hai gốc này tiếp đó có thể phản ứng theo nhiều cách khác nhau:

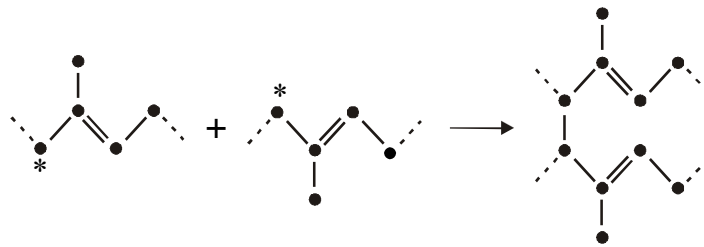
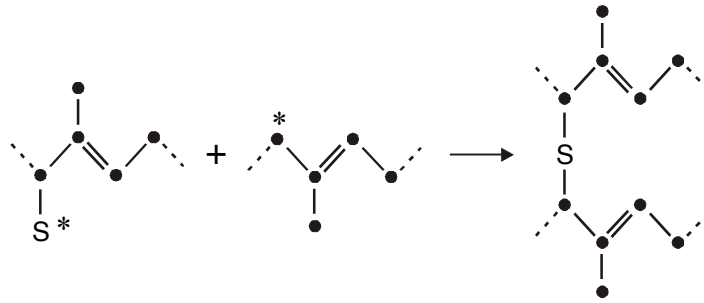
Gốc hydrocarbon hợp với lưu huỳnh tạo thành một gốc sulfur:



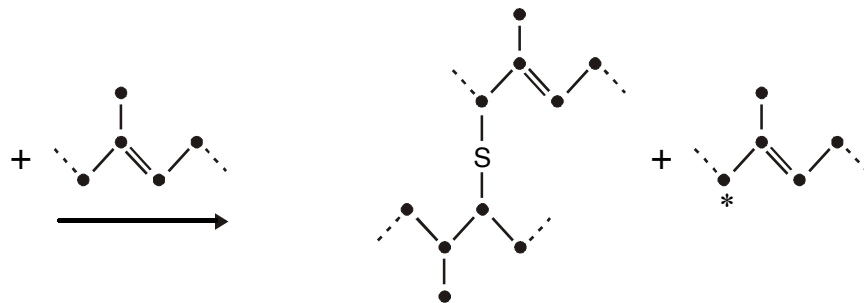
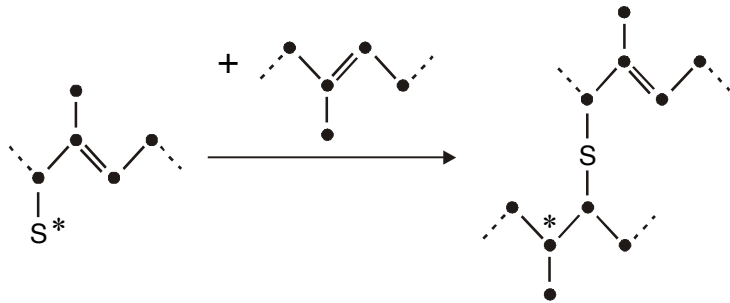
Phát xuất từ gốc sulfur này, có 3 loại phản ứng:

a. *Nhị trùng hợp*: các gốc giống nhau hoặc giữa các gốc khác nhau, thành lập cầu disulfur, monosulfur, hay carbon - carbon, nhưng vẫn chưa mất độ chưa no:

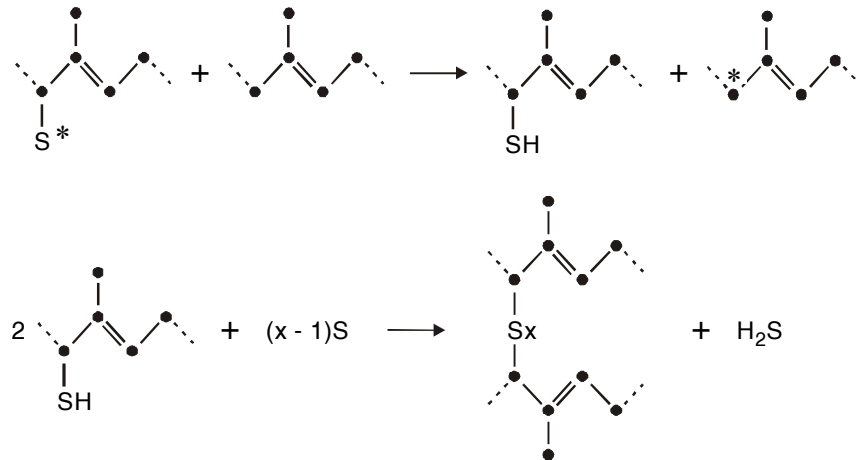




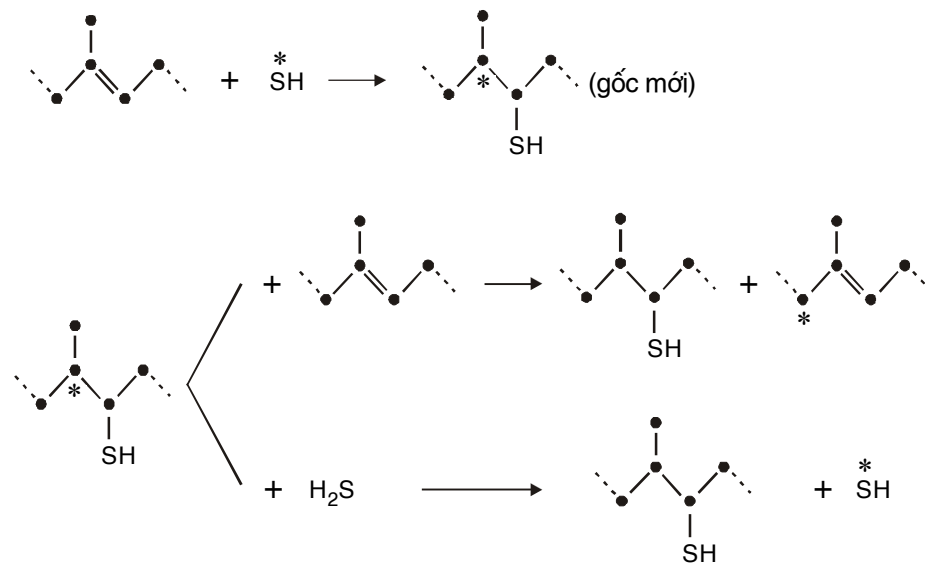
b. Phản ứng chuỗi gồm có gốc sulfur cộng vào một nối đôi, cùng với mất độ chưa no ứng với một nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



c. *Phản ứng chuỗi* với sự lấy bớt một nguyên tử hydrogen ở một phân tử khác để ra một thiol (mercaptan). Có lưu huỳnh hiện hữu, nó có thể tự sulfur hóa cho ra các nối disulfur hay polysulfur:



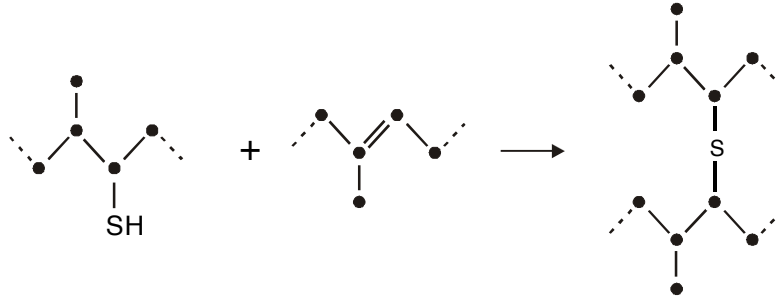
- Xét gốc sulfuhydryl: nó cộng vào một nối đôi cho ra một gốc mới, có thể phản ứng với một phân tử hydrocarbon cao su khác hay với hydrogen sulfide (hydro sulfua, H<sub>2</sub>S).



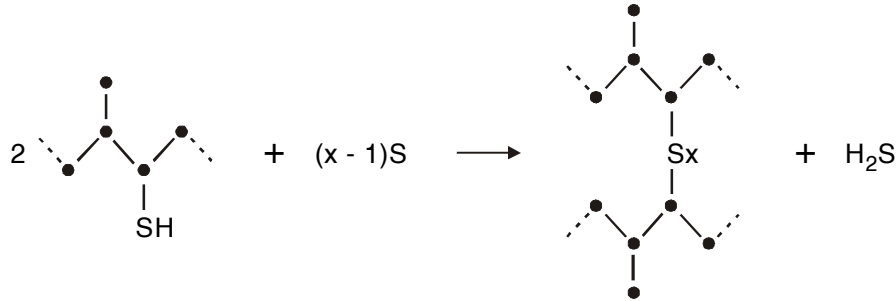


Mercaptan (thiol) có được sẽ chịu nhiều sự hóa hợp khác nhau:

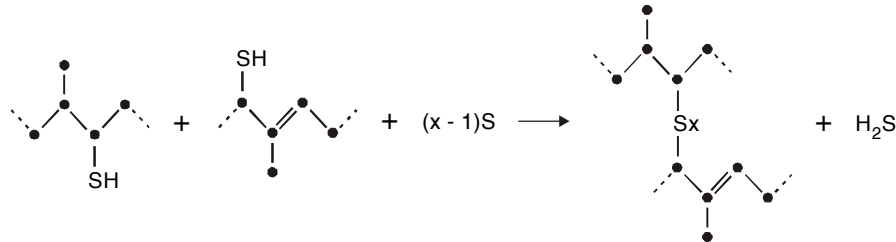
a. Phản ứng với một nối đôi tạo thành một cầu monosulfur tương ứng với sự mất hai nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



b. Hóa hợp với lưu huỳnh thành polysulfur cùng với sự thành lập hydrogen sulfide  $H_2S$  và mất độ chưa bão hòa, cứ hai nối đôi cho x nguyên tử lưu huỳnh:



c. Phản ứng của thiol này với thiol đã tạo ra được về trước, cho ra một nối polysulfur cùng với một nối đôi cho nguyên tử lưu huỳnh:



Hydrogen sulfide  $H_2S$  sinh ra sẽ phản ứng với cao su ngay tức thời, bởi vì quá trình lưu hóa không bao giờ tìm thấy vết  $H_2S$  tự do.

Bình thường, các hiện tượng lưu hóa đặc biệt như bản chất của chất xúc tiến lưu hóa, sẽ hỗ trợ ít nhiều các phản ứng đã đề cập; và lại sự thành lập mỗi loại nối liên kết phân tử có thể đi kèm theo sự mất độ chưa no. Từ đó, ta hiểu vì sao không thể nào lập được một tương quan tổng quát nhất định giữa sự mất độ chưa no và tỉ lệ lưu huỳnh hóa hợp.

Như vậy, sự thành lập nối giữa các phân tử khác biệt nhau, tất nhiên dẫn đến sự phát triển một cấu trúc mạng lưới chặt chẽ, làm giảm bớt độ tới hạn của chúng và độ dẻo. Hậu quả tăng lớn phân tử khối, đặc biệt là tính không tan trong dung môi, độ dẻo giảm đi, là đặc tính của cao su từ trạng thái sống chuyển sang trạng thái lưu hóa.

## **II. SELENIUM**

### **1. Khái quát:**

- Tên thương mại: VANDEX (Cty R.T. Vanderbilt), v.v...
- Ký hiệu: Se
- Phân loại: Có hai loại selenium:

*a. Selenium xám:* selenium đỏ xử lý rửa với acid chlorine hydride và nước, kết tinh. Sử dụng trong tiến trình lưu hóa cao su.

*b. Selenium đỏ:* có được từ dung dịch acid selenic với các muối kim loại khác (chiết rút từ quặng Zorgite) xử lý qua một luồng khí  $\text{SO}_2$ . Loại này không sử dụng cho chế biến sản phẩm cao su.

### **2. Tính chất:**

Selenium dưới dạng thỏi hoặc bột. Sử dụng trong công nghiệp cao su là bột màu xám (của thép), tỉ trọng là 4,79 – 4,81, nóng chảy ở  $> 217^\circ\text{C}$ , sôi ở  $685^\circ\text{C}$ . Không mùi nhưng bụi của nó kích thích đường hô hấp. Không tan trong nước và các dung môi hữu cơ. Selenium kết tinh (loại màu xám và loại nguyên chất) có tính chất nổi bật là độ dẫn điện cao và tỉ lệ hấp thụ ánh sáng thấp.

### ***3. Công dụng – tác dụng***

Là chất lưu hóa cho cao su và latex thiên nhiên. Có tác dụng polymer hóa, thành lập cầu nối giữa các phân tử hydrocarbon cao su, nhưng khả năng kém hơn lưu huỳnh.

Rất hiếm khi sử dụng duy nhất mà thường phối hợp với các chất khác:

\* Phối hợp với lưu huỳnh, sản phẩm cao su có tính đàn hồi, độ tưng cao, nhiệt trễ thấp. Còn được biết là tăng sức chịu mài mòn, lực kéo đứt.

\* Phối hợp với disulfur tetramethylthiuram (DTMT hay TMTD) hay disulfur tetraethyl thiuram (DTET), sản phẩm cao su lưu hóa có tính chịu nhiệt lão hóa rất tốt.

### ***4. Lượng dùng:***

Lượng phối hợp với chất lưu hóa khác là 0,5 – 1%, đối với trọng lượng cao su.

### ***5. Chất có tác dụng tương tự:***

Tellurium (Te) – Sản phẩm thương mại Telloy (Cty R.T Vandabilt) – Acatel (Cty Anchor Chemical) v.v...

## **III. DISULFUR TETRAMETHYLTHIURAM**

### ***1. Khái quát:***

– Tên khác: Bis (dimethylthiocarbamyl) disulfide; disulfure de tetramethylthiuram; tetramethylthiuram disulfide; DTMT; TMTD.

– Tên thương mại:

TMTD (Liên xô)

FEPMAT (Tiệp khác)

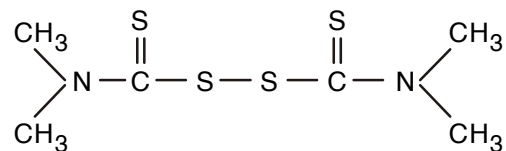
THIURAM M (Cty E. I Du Pont de Nemours)

TUEX (Cty Naugatuck Chemical thuộc United States Rubber)

CYURAMDS – CYURAMDS PELLETS (Cty American Cyanamid)  
 TMT HENLEY (Henley và Com.)  
 METHYL THIURAM (Cty Pensalt Chemicals)  
 ECETO TMTD (Cty Aceto Chemical)  
 VULCACURE TMD (Cty Alco Oil and Chemical)  
 THIURAD (Cty Monsanto Chemical)  
 TUADS METHYL (Cty R.T. Vanderbilt)  
 VULCAFOR TMT (I.C.I)  
 VULKACIT THIURAM (Bayer)  
 SUPER ACCELERATEUR 501 (Cty Rhône-Poulenc)  
 ACCELERATEUR RAPIDE TB (SMC et P.C de Saint-Denis)  
 NOCCELER TT (Cty Ouchi Shinko Chem. Ind.)  
 ACCEL TMT (Cty Kawaguchi Chem. Ind.)  
 SOXINOL TMT (Cty Sumitomo Chem.)  
 KURE-BLEND MTT (Cty The general Tire and Rubber –  
 có 50% cao su tổng hợp butadiene-styrene).

v.v...

– Công thức:



## ***2. Tính chất:***

Dạng bột mịn hoặc màu kem nhạt, gần như trắng, không mùi. Tan trong các dung môi hữu cơ thông dụng. Tan ít trong trichloroethylene. Không tan trong nước, xăng (dầu hỏa), acid loãng và chất kiềm.

Tỉ trọng từ 1,29 (TUEX, CYURAM DS VULCACURE TMD NOCCELER TT....) đến 1,42 (SUPER ACCELERATEUR 501,

ACETO TMTD, METYL THIURAM, TMT HENLEY, TUADS METYL, THIURAM M,...) Nóng chảy từ 135°C VULCACURE TMD, CYURAM DS, THIURAD, TUEX) 140°C (NOCCELER TT...) 142°C (TUADS METHYL, METHYL THIURAM,...) đến 150°C (Super ACCELERATEUR 501, THIURAM, TMT HENLEY, ACETO TMTD,...).

### ***3. Công dụng – Tác dụng:***

Disulfur tetramethylthiuram là chất sử dụng cho công nghiệp cao su và latex (thiên nhiên và tổng hợp), có tác dụng:

a. Lưu hóa cao su. Dưới tác dụng của nhiệt, nó phóng thích ra lưu huỳnh tự do (13% trọng lượng của nó) và chính lưu huỳnh phóng thích này đã tham gia tạo lưu hóa.

Ta có thể dùng duy nhất hoặc phối hợp với một lượng nhỏ lưu huỳnh. Trong trường hợp này sản phẩm cao su lưu hóa sẽ có tính chịu nhiệt và chịu lão hóa rất tốt.

b. Xúc tiến lưu hóa. Khá nhanh cho các hỗn hợp cao su lưu hóa với lưu huỳnh (lượng S bình thường) ở nhiệt độ 100°C đến 130°C. Tác dụng này mạnh hơn MBT và kém hơn chất xúc tiến lưu hóa nhóm dithiocarbamate.

Riêng trường hợp của cao su tổng hợp butadiene–styrene, nó là chất gia tốc nhanh chứ không phải khá nhanh và giúp cho hỗn hợp có lực định dẫn thấp.

c. Tăng hoạt cho chất xúc tiến lưu hóa khác. Tức là sử dụng lượng cực thấp phối hợp với chất gia tốc lưu hóa khác (lượng bình thường) để tốc độ lưu hóa nhanh, mạnh hơn nữa.

d. Đặc tính lưu hóa. Disulfur tetramethylthiuram có hiệu ứng đòi lưu hóa: các sản phẩm cao su lưu hóa có cơ lý tính vẫn ở trị số cao, dù ta nung nóng kéo dài, gấp 12 lần.

e. Chất phụ trợ. Để hiệu quả DTMT được đầy đủ hơn, cần sử dụng oxy kẽm (ZnO). Acid stearic không cần thiết lắm, nhưng có thể dùng lượng nhỏ để kết quả đạt được tốt hơn.

f. Ảnh hưởng của chất khác tới DTMT. Magnesium oxyt làm cho tác dụng xúc tiến lưu hóa của nó nhanh, mạnh hơn nữa, vừa hạ thấp nhiệt độ tới hạn; do đó phải thận trọng, có thể gây lưu hóa sớm.

Ngược lại litharge (oxýt chì) lượng thấp (0,5%) có tác dụng trì hoãn.

Khi dùng DTMT duy nhất, các chất độn như sét kaolin, factice nâu, khô carbon đen, cao su tái sinh kiềm tính giảm hiệu quả của nó. Do đó khi có chất độn này, cần sử dụng phối hợp với chất gia tốc thuộc nhóm thiazole (MBT) và guanidine (DPG).

g. Tính chất hỗn hợp cao su sống. Hỗn hợp cao su đang cán luyện, DTMT có tính phân tán (khuếch tán) tốt nhưng thận trọng tránh “chết” trên máy xảy ra đột ngột, hoặc lưu hóa sớm vào lúc tồn trữ chưa kịp thực hiện lưu hóa, vào trường hợp sử dụng lượng lưu huỳnh bình thường, hoặc có chất ảnh hưởng phụ trợ như đã nêu.

Khi đó ta xử lý: dùng phối hợp với chất xúc tiến có tác dụng trì hoãn lưu hóa.

h. Tính chất hỗn hợp cao su lưu hóa. Sử dụng DTMT như chất lưu hóa không có phối hợp với lưu huỳnh hoặc có lượng cực nhỏ lưu huỳnh, cao su lưu hóa có tính chịu nhiệt lão hóa cực tốt, không độc tính, mùi vị (thích hợp sử dụng cho các hỗn hợp cao su tiếp xúc với thực phẩm, với điều kiện phải chọn phẩm tinh khiết) và không ảnh hưởng tới màu sắc thích hợp sử dụng cho các hỗn hợp trong suốt màu nhạt, màu tươi và màu trắng.

i. Sử dụng cho latex, ta cũng cần đổi dạng bột khô ban đầu thành một trong ba dạng, tương tự như trường hợp của lưu huỳnh, hoặc sử dụng phẩm DTMT đặc chế cho latex.

#### **4. Lượng dùng:** (% đối với khối lượng cao su).

##### *a. Trong cao su thiên nhiên:*

♦ Sử dụng như chất lưu hóa: 2,5 – 4%, không dùng lưu huỳnh, 1,5 – 3% có phối hợp với lưu huỳnh lượng rất thấp.

♦ Sử dụng như chất xúc tiến lưu hóa chính: 0,15–0,5% (chất lưu hóa S với lượng bình thường 1–3%).

♦ Sử dụng như chất tăng hoạt: 0,05–0,3%, khi đó chất xúc tiến lưu hóa chính dùng lượng 0,5–1% MBT hay MBTS (DM) (lưu huỳnh 1,5 – 3%).

*b. Trong cao su tổng hợp:*

♦ Sử dụng như chất lưu hóa: 3–5% (không dùng lưu huỳnh).

♦ Sử dụng như chất xúc tiến lưu hóa:

– 0,25–0,4% (lưu huỳnh 2–2,5%).

– 1–2% (lưu huỳnh 2–2,5%) cho cao su butyl, có thể phối hợp với 0,5% MBT hay MBTS để gia tốc lưu hóa nhanh hơn nữa.

♦ Sử dụng như chất tăng hoạt: 0,1–0,3%, khi đó chất xúc tiến lưu hóa chính là MBT hay MBTS dùng 1–1,25% (chất lưu hóa là lưu huỳnh 2–2,5%).

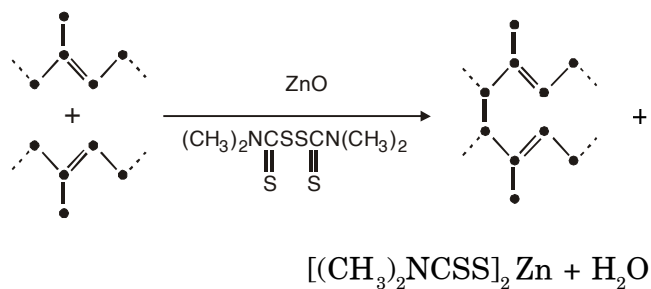
*c. Trong latex (thiên nhiên hay tổng hợp):* lượng dùng như trên hay cao hơn, nhưng tính theo trọng lượng cao su khô có trong latex.

**5. Cơ chế lưu hóa:**

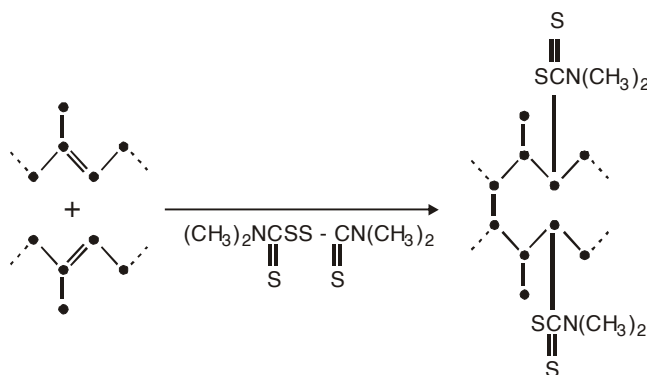
Vào năm 1921, E.Romani khám phá ra chất lưu hóa là disulfur tetramethylthiuram, nó cho phản ứng lưu hóa gián tiếp với lưu huỳnh.

Disulfur tetramethylthiuram có thể gây ra lưu hóa bằng cách giải phóng một nguyên tử lưu huỳnh tự do để kết nối các phân tử cao su và tạo ra monosulfur tetramethylthiuram – đây là chất xúc tiến lưu hóa cao su phải có sự tham gia của lưu huỳnh.

A.D. Cummings và H.E Simmons ủng hộ thuyết của C.W Bedford và H. Gray, theo đó hoạt tính của disulfur tetramethylthiuram là kết quả của sự thành lập dimethyldithiocarbamate kẽm. E.H. Farmer và G. Gee thì cho sự lưu hóa cao su bằng chất disulfur tetramethylthiuram là một phản ứng của các gốc tự do tham gia tạo nối C–C.



Sau hết, N. Bergem đề xuất cho là một phân disulfur tetramethylthiuram gắn vào nối đôi theo lược đồ như sau:



G.F. Bloomfield cho các nối ngang có được là nhờ các mono và disulfur và lượng lưu huỳnh vòng không đáng kể.

D.Craig, A.E. Juve và W.L. Davidson thực hiện phản ứng, sử dụng các phương pháp mới, chứng minh:

- Acid béo không cần cho phản ứng.
- Không có oxyt kẽm, disulfur tetramethylthiuram không lưu hóa cao su được trọn vẹn.

Có oxyt kẽm hiện hữu, disulfur tetramethylthiuram lưu hóa cao su hoàn toàn hơn, kể cả có monosulfur tetramethylthiuram hiện diện.



