

CHƯƠNG XIII

CHẤT TĂNG HOẠT VÀ TRÌ HOÃN LƯU HÓA

A. CHẤT TĂNG HOẠT LƯU HÓA (Còn gọi là tăng trợ lưu hóa)

I. Định nghĩa:

Là chất có tác dụng phụ trợ gia tốc lưu hóa cao su, tăng cường hoạt tính chất gia tốc hay bổ chỉnh tác dụng nghịch của một số hóa chất khác trong cấu tạo hỗn hợp cao su (bao gồm latex).

II. Phân loại:

1. Nhóm vô cơ: oxyt kim loại.

2. Nhóm hữu cơ: các acid béo, chất gia tốc lưu hóa yếu hoặc các chất gia tốc lưu hóa mạnh lượng dùng thấp so với lượng bình thường.

III. Những chất tăng hoạt phổ biến:

III.1. Oxyt kẽm (ZnO)

III.1.1. Chế tạo: Trực tiếp từ kim loại kẽm hay gián tiếp từ quặng kẽm hay hợp kim kẽm.

a. Phương pháp khô: Oxy hóa hơi kẽm bốc lên do nung nóng kim loại kẽm hay quặng kẽm.

b. Phương pháp ướt: Lọc, làm sạch muối cacbonate kẽm hoặc hydroxyt kẽm kết tủa rồi nung .

III.1.2. Tính chất oxyt kẽm thường:

Bột màu trắng $d = 5,57 - 5,6$ ở trạng thái vô định hình hay hình kim tùy theo điều kiện oxy hóa kẽm, kích thước trung bình thay đổi giữa $0,1 - 0,9\mu\text{m}$. Độ dẫn nhiệt (đơn vị CGS): $0,00166$. Nhiệt dung riêng⁽¹⁾: $= 0,646 \text{ cal}^{\circ}\text{C.cm}^3$. Ở trạng thái nguyên chất nó tan trong nước $0,005 \text{ g/lít}$ ở 25°C .

III.1.2. Điều kiện sử dụng cho ngành cao su.

Chỉ tiêu chất lượng ZnO thường (AFIC)

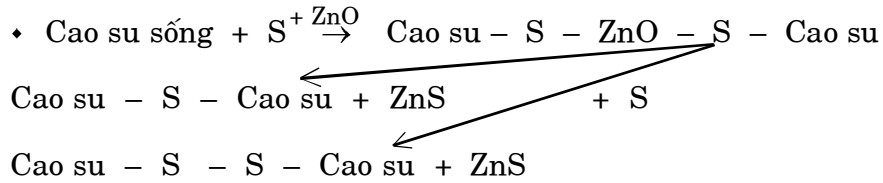
	Chính phẩm	Thứ phẩm
1. Dạng	Bột màu trắng	Bột màu trắng hơi xám
2. Ẩm độ, tối đa	0,5%	0,5%
3. Giữ lại ở rây 200 mesh	0	0
– Giữ lại ở rây 300 mesh, tối đa	1%	1%
4. Acid, tối đa	0,1%	0,1%
5. Không tan trong HCl loãng, tối đa	0,1%	0,1%
6. Hàm lượng ZnO tối thiểu	99%	97%
7. Hàm lượng Pb và Cd, tối đa	0,1%	0,5%
8. Hàm lượng Cu, tối đa	0,002%	0,002%

III.1.4 Tác dụng: Trong ngành cao su ZnO có 6 tác dụng:

1. Tăng trợ lưu hóa cao su hay tăng hoạt cho chất gia tốc trực tiếp hoặc qua sự thành lập savon kẽm khi phối hợp với acid béo.
2. Độ tăng cường lực cao su.
3. Dẫn nhiệt và khuếch tán nhiệt.
4. Nhiệt gel hóa hay thu nhiệt đông đặc latex.
5. Nhuộm màu trắng (đối với phẩm đạt hàm lượng ZnO trên 99% và hàm lượng Pb và Cd không quá 0,1%)
6. Bổ chỉnh hiệu quả của MgO lưu hóa cao su polychloroprene.

1. Nhiệt lượng cần để nâng nhiệt độ của một đơn vị thể tích lên 1°C .

- Đối với tác dụng 1, cơ chế phản ứng như sau:



♦ $\text{ZnO} + \text{Acid béo} \rightarrow \text{savon kẽm (tan trong cao su)} + \text{chất gia tốc} \rightarrow \text{muối kẽm của chất gia tốc}$.

Muối kẽm này phản ứng với lưu huỳnh cho ra phức hợp không bền (như polysulfur) phóng thích lưu huỳnh hoạt động, cho thành lập cầu nối giữa các phân tử cao su. Phản ứng này xảy ra nhanh.

- Đối với tác dụng 2, các tính chất cơ học nhất là lực kéo đứt của hỗn hợp cao su tăng theo lượng độn, đạt trị số tối đa vào khoảng 50-60% khối lượng cao su, đồng thời cho độ "trễ" tốt. Ngược lại, lực xé rách bị hạ thấp, nó chỉ không ảnh hưởng khi dùng lượng phù hợp cho tác dụng tăng hoạt.

- Tác dụng 3, ZnO được ưa chuộng cho lưu hóa sản phẩm hơi dày hoặc chế biến sản phẩm chịu những điều kiện bất lợi về động lực (vỏ xe, lốp) các loại, cao su chống chấn động, v.v... bởi nó triệt tiêu nhiệt nội phát sinh do sự cọ xát liên tục giữa các phân tử cao su.

- Tác dụng 4 nhiệt gel hóa latex của ZnO đòi hỏi có hiện diện của acid béo đã biến đổi thành savon tan trong nước, qua cơ chế như sau: oxyt kẽm kết hợp với muối amonium tạo thành phức hợp "kẽm - amoniac" không gây đông. Khi nóng lên khoảng 70°C, phức hợp này phân ly ion kẽm và các ion này phản ứng hóa học với savon mà các hạt cao su trong latex hấp thụ, tạo thành savon kẽm không tan làm cho các hạt cao su kết lại thành một thể gel. Đây là tác dụng quan trọng cho chế biến sản phẩm từ latex theo lối đúc không loại trừ nước trong lúc lưu hóa, như nệm mousse, đồ chơi trẻ em đặc ruột, v.v...

– Tuy khả năng nhuộm sắc trắng của ZnO kém hơn titanium dioxide (TiO_2) nhưng hiệu quả vẫn đáng kể, thích hợp cho chế biến sản phẩm màu trắng, màu tươi, ứng với các tác dụng khác. Nhất là lợi dụng thêm tác dụng khuếch tán nhiệt cho chế tạo hỗn hợp “hong trắng” vỏ xe các loại, băng keo phẫu thuật, v.v...

Ngoài ra do tính cách điện tốt của ZnO, còn được dùng cho chế tạo vỏ bọc dây điện, vật dụng điện màu tươi.

– ZnO còn giúp lưu hóa nhanh và đồng nhất hỗn hợp cao su tổng hợp polychloroprene (neoprene) nhưng rất dễ gây lưu hóa sớm (chết trên máy) cao su này.

III.1.5. Đặc tính của hỗn hợp cao su, latex:

• Ở hỗn hợp cao su sống, bởi tính dễ “kết tụ” (nhám tay) ZnO khó phân tán trong cao su, do đó cần nhồi thật kỹ với cao su có acid stearic thành hỗn hợp chủ hoặc thực hiện vào tiền kỳ hỗn luyện hoặc xử lý bọc áo hạt ZnO với acid stearic. Những phẩm vật có phản ứng trung tính sẽ có điện tích dương dễ phân tán vào cao su hơn bởi trong lúc cán luyện cao su bị cọ xát phát sinh điện tích âm.

• Ở hỗn hợp latex cần đưa qua dạng khuếch tán trong nước như trường hợp lưu huỳnh, cần tiến hành thí nghiệm hỗn hợp có 3% ZnO thường gồm:

a. Đo độ nhớt của hỗn hợp ngay sau khi pha trộn và sau 24–48–72 hay 144 giờ để yên, để xác định độ ổn định (hoặc dùng ổn định kế nếu có).

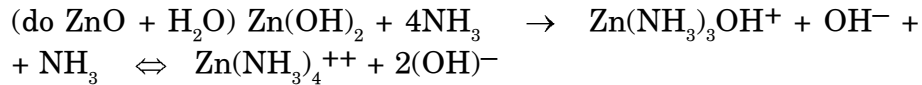
b. Đo tốc độ trầm lắng của nó ở thể khuếch tán trong nước (tỉ trọng ZnO cao) bởi một số hỗn hợp latex thường được để yên ít nhất là 24 giờ cho tan bột và đôi khi tồn nhiều ngày.

c. Thử nghiệm về cơ tính của hỗn hợp lưu hóa chế tạo ở điều kiện bình thường để đánh giá năng lực tăng hoạt.

Ở hai thử nghiệm đầu rất quan trọng vì oxyt kẽm có xu hướng làm dày latex ít nhiều, thay đổi độ nhớt và làm tính ổn định cơ

học kẽm (đông đặc lúc đánh hay khuấy trộn) do có sự phóng thích ion dương hóa trị 2 (trong lúc hạt latex mang điện tích âm):

(trong latex)



Trong vài trường hợp, cần cho xút hay potasse vào latex sao cho pH đạt 10,7 – 11 để độ ổn định cơ học của hỗn hợp có ZnO đạt tối đa (hoặc chất ổn định khác thích hợp dùng loại chế biến).

Trường hợp tốc độ trầm hiện nhanh, cần thực hiện tán nghiền với nước ở máy nghiền bi lâu hơn nữa, hoặc thêm vào chất nhũ hóa hoặc kết hợp cả hai.

● Ở hỗn hợp latex và cao su lưu hóa. Trừ lượng dùng như chất tăng hoạt, nếu lượng ZnO càng cao, thì độ lão hóa của hỗn hợp càng kém do đó phải lưu ý tới việc sử dụng chất kháng lão và cần chỉnh lại lượng lưu huỳnh trong công thức bị mất qua phản ứng sinh ra sulfur kẽm. Những phẩm có phản ứng acid cũng như các chất độn acid khác, sẽ gây trì hoãn lưu hóa với tốc độ tỉ lệ với lượng ZnO, cho các hỗn hợp có chất gia tốc acid (MBT).

Những phẩm có hàm lượng chì cao, kể cả ở dạng oxyt chì sẽ gây sậm màu sản phẩm lưu hóa, do phản ứng với lưu huỳnh cho sulfur chì màu đen và gây tăng hoạt lưu hóa mạnh hỗn hợp có MBT, dễ gây lưu hóa sớm, hoặc gây trì hoãn tác dụng của chất gia tốc nhóm thiuram (do có sự thành lập hợp chất không tan trong cao su) – Cadmium cũng có ảnh hưởng tương tự.

Như vậy, tính chất của oxyt kẽm có ảnh hưởng quan trọng tới tác dụng của nó, trong hỗn hợp cao su cần phải được xét nghiệm trước khi sử dụng, nhất là những phẩm nội địa.

III.1.6. Lượng dùng: (% đối với trọng lượng cao su)

– Dùng như chất tăng hoạt cho chất gia tốc.

Ở cao su khô: 3 – 5% cho nhóm thiazole và những chất có yêu

cầu, hay 0,5 – 3% cho những chất gia tốc không cần phụ trợ.

Ở latex: 1 – 3% có hiệu quả cho mọi chất gia tốc.

Ở sản phẩm trong suốt: không quá 0,3% cho ZnO thường (có thể sử dụng ZnO hoạt tính hay peroxide kẽm lượng 1%).

– Dùng như chất truyền nhiệt + độ tăng cường lực nhẹ + phẩm màu: 8 – 20% (đã trừ mất đi cho tác dụng tăng hoạt).

– Dùng như chất độ tăng cường lực chính + truyền nhiệt + phẩm màu: 20 – 50% (hiếm dùng).

– Dùng như chất nhiệt gel hóa: 5 – 10%.

III.1.7. Chất có tác dụng tăng hoạt tương tự:

a. Oxyt chì: (litharge, lead monoxide) PbO.

Dạng bột rất nặng d: 9,1 – 9,7, có màu vàng hoặc màu đỏ tùy theo tốc độ làm nguội nhanh, chậm lúc chế tạo, thường có màu vàng. Hấp thụ CO₂ trong không khí biến đổi thành carbonate chì. Tác dụng tăng hoạt nhanh hơn ZnO, cho sản phẩm màu đen sặc đẹp, do có phản ứng tạo sulfur chì. Lưu ý: hiện nay tuyệt đối không được sử dụng cho ngành cao su, bởi độc tính rất nguy hiểm cho sức khỏe.

b. Carbonate kẽm: (ZnCO₃)

Ngành chế biến cao su chỉ dùng loại carbonate kẽm kết tủa, tỉ trọng d: 4,43 – 4,45. Dạng bột vô định hình màu trắng. Ngoài sử dụng làm chất độn trợ, còn được sử dụng như chất tăng hoạt thay thế ZnO cho chế biến sản phẩm trong (dây thun khoanh, găng tay cao su trong, chẳng hạn).

III. 2. Magnesium oxyt (MgO)

III.1.7. Tính chất:

Sử dụng cho ngành cao su là MgO loại nhẹ: dạng bột mịn vô định hình màu trắng. d= 3,2, không màu, không độc. Hàm lượng tạp chất không quá 2,5%. Hút ẩm rất mạnh, gây đóng khối cứng.

III.2.2. Tác dụng: sử dụng cho chế biến sản phẩm cao su, MgO có 3 tác dụng:

1. Tăng hoạt lưu hóa cao su, latex. Rất thích hợp cho tăng hoạt các hỗn hợp cao su “bán ebonite” và “ebonite”, giúp cho độ lão hóa đạt tốt nhưng làm cho sắc đen của sản phẩm mất bóng và có màu hơi xanh lục. MgO rất dễ gây lưu hóa sớm, chết trên máy cho tất cả các hỗn hợp cao su, do đó cần chỉnh lượng dùng cũng như cách cán luyện, độ mềm dẻo của hỗn hợp hoặc có hiện diện của chất trì hoãn lưu hóa.

2. Hút ẩm: đặc biệt là trường hợp hỗn hợp cao su có chất độn ở trạng thái có độ ẩm còn tồn tại như: chỉ sợi, vải xay nhỏ, cao su tái sinh, bột đất v.v... để làm giảm ảnh hưởng gây trì hoãn lưu hóa hay tạo bọt khí lúc lưu hóa sản phẩm.

3. Lưu hóa cao su tổng hợp polychloroprene, như vậy MgO là chất lưu hóa cho loại cao su này và truyền vào các tính chất:

- a. Giảm độ chết trên máy hay trong lúc tồn trữ.
- b. Tăng độ bền nhiệt và ánh nắng.
- c. Hấp thu HCl phóng thích trong lúc lưu hóa và trong quá trình lão hóa. MgO có tác dụng ngược lại ZnO. Do đó nên dùng phối hợp để hiệu quả tốt hơn.

III.2.2. Lượng dùng: (% đối với trọng lượng cao su)

- Dùng như chất tăng hoạt cao su “bán cứng ebonite” và “ebonite”: 3 – 7%
- Dùng như chất hút ẩm hay điều hòa độ lưu hóa: 0,5 – 3%.
- Dùng như chất lưu hóa polychloroprene: 4% (+5% ZnO)

III.3. Acid stearic:

III.3.1. Tên khác: Acid octadecylic – acid octadecanoic – sáp acid stearic – sáp chua.

III.3.2. Công thức: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ M: 284

III.3.3. Tính chất: Là một acid béo, tinh thể dạng lá mỏng,

màu trắng sáng. Dạng thương mại: bột, hạt, vảy, phiến, cục.
d: 0,84 – T⁰_{nc}: 69,6°C – T⁰_s: 291°C (100mmHg). Tan trong ether, chloroform, benzene, CCl₄, CS₂, cồn (ít). Không tan trong nước.

Các phẩm thương mại nội và ngoại khác biệt nhau về hàm lượng acid oleic còn tồn tại trong chế tạo.

III.3.4. Tác dụng: Trong ngành cao su, acid stearic có 6 tác dụng:

1. Tăng hoạt chất gia tốc trực tiếp hoặc qua sự thành lập savon kẽm tan trong cao su khi phản ứng với oxyt kẽm.

2. Hóa mềm dẻo cao su cán luyện.

3. Khuếch tán chất độn và hóa chất khác.

4. Giảm tính dính của cao su sống: trơn.

5. Kháng lão hóa vật lý cho cao su lưu hóa.

6. Phụ trợ tạo xốp (trợ nổi) cho bicarbonate sodium.

– Cơ chế tăng hoạt chất gia tốc đã đề cập ở oxyt kẽm. Trong trường hợp latex, phải đổi thành dung dịch sodium stearate mới có thể hòa trộn vào được. Savon này còn rất thích hợp cho thoa khuôn, dễ tháo lấy sản phẩm lưu hóa hoàn tất hơn các loại savon chế từ dầu thực vật.

– Tác dụng dễ dàng khuếch tán chất độn là do acid stearic có chức năng tẩy ướt chất độn; và có:

a. Nhóm carboxyl hút các hạt của chất độn.

b. Chuỗi hydrocarbon dài tan trong cao su.

– Hiệu quả giảm tính dính nhưng hỗn hợp cao su vẫn mềm dẻo thích hợp cho chế biến sản phẩm định hình qua máy đùn ép hay cán tráng.

– Do acid stearic có độ hòa tan trong cao su có giới hạn (trừ cao su butyl), khi có lượng tự do, nó sẽ di chuyển ra mặt ngoài sản phẩm ngay sau lưu hóa tạo sự kháng lão hóa vật lý cô lập cao su và không khí.

– Tác dụng trợ tạo xốp, trợ nổi cho bicarbonate sodium có hiệu quả tốt khi lượng acid stearic dùng cao, cho chế biến dếp xốp, mousse v.v... thay thế cho cellular-D (dinitroso pentamethylene tetramine) hay các chất tạo xốp, thuốc nổi khác.

Nên nhồi acid stearic vào cao su ngay thời kỳ tiền hỗn luyện với chất khó khuếch tán và trong công thức lượng dùng tăng hoạt vẫn phải tính, đó cũng là lượng chất hóa dẻo.

Trong sản phẩm cao su lưu hóa, phẩm acid stearic có hàm lượng acid oleic thấp cho cơ tính và độ hóa dẻo tốt. Ngược lại, độ lão hóa càng xấu khi hàm lượng acid oleic càng cao do cơ cấu chưa no của acid béo lỏng này. Như vậy lưu ý tới độ nguyên chất của acid stearic sử dụng.

III.3.5. Lượng dùng: (% đối với trọng lượng cao su)

– Dùng như chất tăng hoạt có các hiệu quả khác: 1 – 4% hoặc 0 – 1% cho những chất gia tốc không đòi hỏi có chất acid stearic tăng hoạt.

III.3.5. Chất có tác dụng tương tự:

– Acid palmitic: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$: có chức năng tương tự acid stearic (acid béo no) nhưng hiệu quả mềm dẻo cao su kém hơn.

– Acid lauric: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$: có chức năng tương tự, nhưng tác dụng hóa mềm dẻo kém hơn acid stearic, acid palmitic; và có độ hòa tan trong cao su cao hơn, thích hợp dùng cho chế biến sản phẩm trong suốt.

– Acid oleic: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$: có chức năng tương tự nhưng tác dụng hóa mềm dẻo cao su kém hơn acid stearic và kém tan trong cao su hơn, do đó rất dễ thẩm thấu ra mặt ngoài sản phẩm lưu hóa. Do cơ cấu chưa no, nó truyền vào độ lão hóa xấu.

Acid oleic còn dùng để chế tạo dung dịch amonium oleate tăng hoạt và có tác dụng ổn định cơ học hỗn hợp latex, qua sự thay thế protein bám mặt ngoài hạt cao su trong latex, và tác dụng tạo bọt

nhanh qua đánh nổi cho chế biến sản phẩm xốp từ latex theo phương pháp đánh nổi (nệm gối cao su mousse chẳng hạn).

– Muối acid béo (stearate kẽm, stearate cadmium, v.v...) có tác dụng tăng hoạt tương đương phối hợp oxyt kim loại và acid béo. Hiệu quả hóa dẻo kém hơn acid béo và gây cứng các hỗn hợp cao su thiên nhiên lưu hóa.

B. CHẤT TRÌ HOÃN LƯU HÓA

I. Định nghĩa:

Chất trì hoãn lưu hóa là những chất (sử dụng lượng nhỏ) có khả năng trì hoãn sự lưu hóa của các loại cao su, làm cho phản ứng của chất gia tốc không xảy ra sớm hay bỏ chính tác dụng nghịch của vài chất cấu tạo hỗn hợp. Không làm tăng sự kéo dài lưu hóa, nhưng giảm nguy hiểm lưu hóa xảy ra sớm.

II. Nitrosodiphenylamine

II.1. Tên thương mại:

RETARDER J (Naugatuck Chem. thuộc U.S. Rubber)

VULTROL Good-rite (B.F. Goodrich Chem.)

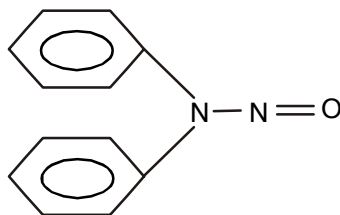
VULKALENT A: (Bayer)

DIPHENE SD: (S.M.C et P. C Saint Denis).

SCONOC: (Ouchi Shinko Chem. Ind)

v.v...

II.2. Công thức:



II.3. Tính chất:

Dạng bột hay phiến, tinh thể màu nâu hay vàng tùy theo phẩm thương mại. d: 1,24. T^{nc}: 63 – 67°C. Tan trong benzene nóng.

II.4. Tác dụng:

Trong ngành cao su chế biến, N – Nitrosodiphenylamine có 2 tác dụng:

1. Trì hoãn lưu hóa ở nhiệt độ dưới 130°C, giảm tính lưu hóa sớm của hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su butadiene–styrene và butadiene–acrylonitrile có chất gia tốc thông thường, nhất là phối hợp MBT + DPG. Kể từ nhiệt độ 138°C, thời gian lưu hóa trở nên bình thường.

2. Tăng trợ lưu hóa hỗn hợp cao su có chất gia tốc thiazole dùng duy nhất, không có ZnO và acid stearic phụ trợ (thay thế).

Chất này dễ nhồi trộn và khuếch tán trong cao su. Cần lưu ý ở hỗn hợp độn khối carbon đen nhóm lò, CaCO₃ nội v.v... lượng cao, nên sử dụng để an toàn cán tráng, đùn ép, tồn trữ, vừa lưu hóa nhanh hơn.

II.5. Lượng dùng: 0,1 – 0,5% đối với trọng lượng cao su.

II.6. Chất có tác dụng trì hoãn tương tự:

– Acid salicylic (RETARDER W: Du Pont de Nemours, RETARDER TSA: Monsanto, v.v...): thích hợp cho chế biến sản phẩm màu trắng, màu tươi. Ở trạng thái nguyên chất cần được xử lý đặc biệt để tránh kích thích niêm mạc mũi. Còn có tác dụng phụ trợ tạo xốp cho dinitrosopentamethylene tetramine, do sự phân hủy thành CO₂ và phenol khi gia nhiệt cao.

– Acid benzoic (RETARDER BA: Monsanto – Akron Chem. Ltd.) RETARDER (C.P. Hall Ltd.) v.v...

– Anhydridephthalic (E.S.E.N: Naugatuck – RETARDER PD: Cyanamid – RETARDER PA; Monsanto – WILTROL P: National Polychemicals – VULKALENT B Bayer, v.v...)

– SCURAX (Rhône Poulenc, thành phần hóa học không công bố).

– Sodium acetate.

v.v...