

CHƯƠNG XV

CHẤT ĐỘN TRONG CAO SU

A. ĐỊNH NGHĨA

– Chất độn tăng cường lực cao su là chất pha trộn vào cao su (với một lượng lớn) giúp cho hỗn hợp cao su lưu hóa tăng cường được các tính chất cơ học.

– Chất độn trơ là chất pha trộn vào cao su (với lượng lớn) để hạ giá thành hỗn hợp cao su lưu hóa không làm tăng các tính chất cơ học.

– Chất độn pha loãng là chất có tính tương hợp với cao su, pha trộn vào (lượng lớn) để hạ giá thành, vừa có tác dụng lên một số tính chất đặc biệt.

B. PHÂN LOẠI

– Về mặt hóa học cần phân biệt:

1. Chất độn vô cơ: sét kaolin (bột đất), CaCO_3 , khói carbon đen v.v...

2. Chất độn hữu cơ: bột gỗ, bột mộc chất (lignine), bột cao su tái sinh, factice, bột cao su lưu hóa v.v...

– Về mặt tác dụng cần phân biệt:

1. Chất độn tăng cường lực cao su: khói carbon đen, silica đặc biệt, bột lignin cực mịn, v.v..

2. Chất độn trơ: CaCO_3 thô, bột đất thô v.v...

3. Chất độn pha loãng: cao su tái sinh, factice, bột cao su lưu hóa.

C. CÁC ĐIỂM LƯU Ý

Mặc dù cơ chế tăng cường lực cao su rất phức tạp, đến nay khoa học chưa hiểu rõ tường tận, song các chất độn hữu cơ và vô cơ được sử dụng để tăng cường lực cho cao su cũng cần đòi hỏi tối thiểu phải có:

1. Độ mịn cao (đường kính phân tử và cỡ hạt chất độn).

Lưu ý: dùng xúc giác không thể kết luận về độ mịn yêu cầu, mà cần phải kiểm tra qua các loại rây.

2. Phân tán thật tốt trong cao su: tránh sự kết tụ mà mất thường khó thấy được.

Ngược lại, các chất không đạt hai yêu cầu kể trên sẽ là nhóm chất độn trơ.

Cần lưu ý tới các tính chất:

a. pH của chất độn: ảnh hưởng tốc độ lưu hóa hay tác dụng của chất xúc tiến.

b. Độ hấp thụ hóa chất khác: ảnh hưởng lượng dùng, thành phần cấu tạo công thức.

c. Hàm lượng tạp chất:

– Chì, cadmium, Fe ... ảnh hưởng đến màu sắc của sản phẩm lưu hóa.

– Đồng, mangan: ảnh hưởng đến độ lão hóa.

d. Ẩm độ: ảnh hưởng đến khả năng phân tán trong cao su và tốc độ lưu hóa.

e. Lượng dùng chất độn: ảnh hưởng đến các tính chất của hỗn hợp cao su sống và sản phẩm lưu hóa.

D. CÁC LOẠI CHẤT ĐỘN THÔNG DỤNG

1. Khí carbon đen (carbon black):

1.1. Chế tạo:

Chế tạo khối carbon cần có khoảng 40 điều kiện và theo 4 phương pháp. Ta đề cập 3 phương pháp tổng quát sản xuất 3 nhóm khối carbon sử dụng cho ngành cao su chế biến:

– Phương pháp máng (channel) còn gọi là phương pháp hầm (tunnel) vốn là đốt cháy không hoàn toàn khí đốt thiên nhiên trong hàng loạt thiết bị đặc biệt bố trí sao cho ngọn lửa liếm vào thép chữ U, khối sẽ bám vào đó.

– Phương pháp lò liên tục (furnace): đốt cháy không hoàn toàn khí đốt thiên nhiên hay hydrocarbon (dầu mỏ) phun sương, lượng không khí được kiểm soát, làm nguội khối qua rửa nước.

– Phương pháp nhiệt phân hay lò tuần hoàn: nhiệt phân hydrocarbon thể khí thành carbon và hydrogen. Nhiệt lượng cần cho nhiệt phân được cung cấp bởi sự đốt cháy một phần chất khí này. Như vậy chu kỳ gồm có kỳ nung nóng bởi sự đốt cháy khí và kỳ sinh ra khối bởi sự nhiệt phân chất khí, luân phiên nhau.

1.2. Phân loại:

Khối đen sử dụng cho ngành cao su được phân làm 3 nhóm chính: máng (channel), lò (furnace) và nhiệt (thermic) theo 3 phương pháp chế tạo. Về phương diện thực tế, chúng được phân loại như sau:

- CC: Conductive Channel
- HPC: High Processing Channel
- MPC: Medium Processing Channel
- EPC: Easy Processing Channel
- HAF: High Abrasion Furnace

(hay SAF, ISAF: Super Abrasion Furnace – Intermediate Super Abrasion Furnace)

- RF hay VFF: Reinforcing Furnace – Very Fine Furnace
- FF: Fine Furnace

- HMF-1 hay FEF: High Modulus Furnace hay Fast Extrusion Furnace
- HMF-2 hay HMF thường: High Modulus Furnace
- SRF hay GPF: Semi Reinforcing Furnace – General Purpose Furnace
- CF : Conductive Furnace
- FT : Fine Thermic
- MT : Medium Thermic

1.3. Tính chất: Tất cả các loại ở dạng bột hay hạt xộp, màu đen tuyền, hấp thụ dầu, có các tính chất khác như sau:

Nhóm loại	Đường kính trung bình của mỗi phần tử (μm)	Bề mặt riêng (m^2/g)	pH	Lượng dầu (kg/100 kg)	Điện trở suất (Ω/cm)	Độ đen	Độ hút chất xúc tiến (%)
Máng	5-30	-	3,7-5,6	-	-	68-90 ⁰	15-35
CC	17-24	140-280		108	5-50		
HPC	23-26	80-100		72-80	15-20		
MPC	25-28	90-115		75-89	40-50		
EPC	27-30	105-140		83-108	120-180		
Lò	25-80		8,5-10			90-105 ⁰	5-10
HAF	26-30	90-100		75-80			
VFF	25-35	80		72			
CF	50	75-80		70-80	1-3		
FF	30-40	65-95		67-78	1-3		
HMF	45-50	30-50		60	3		
FEF	55-60	40-60		60-65	1		
HEF	55-60	35		60	1		
SRF	75-80	25-35		60	1-3		
Nhiệt phân	100-120		6,3-9			105-116 ⁰	
FT	100-110	15-25		60	900-1300		
MT	110-120	8-20		60	2-3		

1.4. Công dụng – Tác dụng:

Ngoại trừ nhóm sử dụng chuyên biệt cho mực in, sơn (phương pháp máng có trục hay đĩa quay tròn cho phẩm mịn 5–25 μ m và trị số sắc đen 57–87⁰), các loại khói carbon kể trên đều có chức năng:

1. Tăng cường lực cho cao su khô (thiên nhiên hay tổng hợp) khi dùng lượng cao, hiệu quả này không có ở latex.

2. Nhuộm sắc đen cho cao su hay latex (thiên nhiên, tổng hợp) khi dùng lượng cao hay thấp).

Tính chất của khói carbon có ảnh hưởng quan trọng tới tính chất của hỗn hợp cao su lưu hóa. Tổng quát:

– Khói carbon càng mịn càng tăng lực kéo đứt. Ngoại trừ nhóm chuyên dùng cho ngành in (mực in loại HCC, LCC, LFC...) mặc dù mịn hơn khói MPC nhưng chúng trên thực tế khó mà nhồi được vào cao su.

– Khói nhóm máng có phản ứng acid (pH <7) làm cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp butadiene–styrene, butadiene, isoprene, butadiene–acrylonitrile hay Thikol F.A (chất polymer hóa từ polysulfur hữu cơ) ít bị lưu hóa sớm, hay kém nhanh hơn khói nhóm lò có phản ứng kiềm (pH > 7) nhất là trường hợp có chất gia tốc acid (MBT).

– Độ hút dầu càng cao cho chỉ số cấu trúc cao

$$100 \% \quad \times \quad \left(\frac{\text{độ hút dầu đo được}}{\text{độ hút dầu bình thường}} \right)$$

đưa tới trạng thái kết tụ dạng chuỗi lưới khi nhồi cán vào hỗn hợp cao su, làm cho tác dụng tăng cường lực kém hơn khói có cấu trúc nhỏ nhưng có cùng cỡ hạt và pH. Tốt nhất, bất cứ loại khói nào cũng nên đưa vào dạng hỗn hợp chủ. Độ hút chất xúc tiến giúp ta chỉnh lượng dùng chất xúc tiến lưu hóa trong hỗn hợp cao su theo chất lượng của khói carbon sử dụng. Nói chung, cần

tăng lượng MBT, khi dùng khối nhóm máng độn ở tỉ lệ cao hoặc giảm lượng MBT khi dùng khối nhóm lò.

– Đặc tính tăng cường lực cho hỗn hợp cao su lưu hóa, thể hiện ở từng loại như sau:

- Khối carbon CC: Có hiệu quả tăng độ dẫn điện lên tối đa, chịu lực xé rách, và độ chịu ma sát mài mòn tốt. Do đó thích hợp cho chế biến sản phẩm dẫn điện tốt, khuếch tán tinh điện sinh ra trong lúc sử dụng: dây courroie (dây truyền), thảm cao su nóng v.v...

- Khối carbon HPC: Tăng cường lực tối đa khi phân tán hoàn toàn trong cao su. Thời gian hỗn luyện cao su và khối này lâu hơn, và tiêu thụ năng lượng cao hơn nhóm MPC. Hỗn hợp sống ít mềm dẻo và khó đùn ép. Cho lực kéo đứt, độ chịu ma sát rất cao và độ dẫn nhiệt khá tốt, nhưng độ bền phân hủy nội và độ đàn hồi (nảy tung) của cao su lưu hóa đối với khối này kém hơn khối MPC. Thích hợp cho chế biến sản phẩm đúc khuôn.

- Khối carbon MPC: Có hiệu quả tăng cường lực cao, vừa dễ nhồi vào cao su đã hóa dẻo mềm vừa phải. Có tính tương hợp với nhiều loại cao su tổng hợp. Thích hợp cho đa số ứng dụng thông thường: hỗn hợp cao su mặt ngoài vỏ xe (lốp) các loại, sản phẩm công nghệ v.v...

- Khối EPC: Có tính dễ trộn vào cao su, do đó có thể độn với tỉ lệ cao hơn MPC. Lưu ý cần chỉnh lượng dùng sao cho sản phẩm đạt tính chất phù hợp về lực kéo đứt, độ chịu ma sát, và độ đàn hồi (nảy tung). So với khối MPC, loại này cho độ chịu phân hủy nội cao hơn và cũng tương hợp với cao su thiên nhiên và nhiều loại cao su tổng hợp. Thích hợp tăng cường lực các sản phẩm chế biến qua định hình ới nhà, bơm nén.

- Khối HAF: Cho các tính chất cơ học tốt như khối MPC, đặc biệt nhất là độ chịu ma sát mài mòn. Cũng cho độ dẫn điện tương tự khối CC khi độn với tỷ lệ 40% đối với trọng lượng cao su. Thường dùng để tăng cường lực các loại cao su. Sử dụng lưu ý tới

tốc độ xúc tiến lưu hóa và độ chín sớm. Thích hợp cho chế biến sản phẩm chịu mài mòn: gai (mặt ngoài) vỏ xe các loại, trục chà lúa (xay xát) v.v...

- **Khói VFF:** Có độ mịn đạt gần bằng các loại nhóm máng (channel) dễ nhồi cán vào cao su, nhất là cao su butadiene–styrene đã hóa dẻo (sơ luyện) ít. Nói chung, giúp tăng tính dễ hỗn luyện hỗn hợp cao su, dễ định hình, tăng cường lực cao, cho lực định dân cao, độ dân dài thấp, độ chịu ma sát cao. Do đó có thể thay thế nhóm HAF, SAF, ISAF cho sản xuất sản phẩm tương tự qua định hình ép đùn, bơm nén.

- **Khói FF:** Cho độ chịu uốn gấp và độ đàn hồi cao, nhưng không làm giảm lực kéo đứt (thông thường độ đàn hồi tương quan nghịch với lực kéo đứt). Loại này dễ phân tán vào cao su tổng hợp GR–M mà không gây ra sự phát nhiệt trong lúc hỗn luyện như các loại khác. Thích hợp cho sản phẩm chịu điều kiện bất lợi về động lực tính như: hông (lốp) vỏ xe các loại, đệm cao su chống chấn động v.v...

- **Khói HMF:** Có đặc tính dễ nhồi trộn và độn được lượng lớn vào cao su. Giúp hỗn hợp cao su sống có độ co rút nhỏ, sau khi định hình cán. Tính chất này đặc biệt thích hợp cho chế biến sản phẩm qua định hình sơ bộ tránh độ co rút cao như giấy, ủng... nhất là hỗn hợp có cao su butadiene–styrene, và các sản phẩm cần thay đổi bề dày khi ép đùn, bơm nén. Độ biến hình (độ dư) sau khi dân thấp như ruột xe (các loại) nhất là hỗn hợp có cao su butadiene–styrene.

- **Khói FEF:** Khác biệt với HMF qua cấu trúc cho hỗn hợp cao su sống tính dễ đùn ép, bơm nén. Giúp tăng lực dân sản phẩm lưu hóa cao hơn HMF và cho độ cứng tương đối lớn. Nói chung, thích hợp cho chế biến sản phẩm cơ bản là cao su thiên nhiên và cao su butadiene–styrene độn thấp, qua định hình ép đùn như ruột xe các loại.

- **Khói CF:** Cho độ dẫn điện tốt như khói acetylene, thích hợp chế biến vỏ xe máy bay hay xe điện, triết tiêu tĩnh điện, con thoi máy dệt, ống dẫn xăng, hay dẫn nhiệt (thảm cao su nóng, sản phẩm tiếp xúc nén ép). Cần thiết thực hiện nhồi với cao su cho nhanh vào cuối kỳ hỗn luyện do tính dẫn điện có quan hệ tới sự thành lập chuỗi của loại khói này và chọn cao su thích hợp nhất như cao su butadiene–styrene chẳng hạn.

- **Khói HEF:** Giúp tăng lực xé rách cao hỗn hợp lưu hóa kể cả khi đã bị dãn căng lớn. Do đó thích hợp cho chế biến: quai dép râu, đế giày guốc cao su, hông vỏ xe các loại, ống nước, v.v...

- **Khói SRF:** Loại này sử dụng rộng rãi, ứng dụng cho mọi sản phẩm màu đen. Có 3 điểm nổi bật nhất ngoài đặc tính bán tăng cường lực:

1. Tỷ trọng thấp.
2. Cải thiện độ chịu dầu cho sản phẩm lưu hóa khi tăng lượng độn.
3. Cho độ đàn hồi (tưng) cao các hỗn hợp chứa nó.

Thích hợp cho sản phẩm ống dẫn xăng bằng cao su chloroprene, hông vỏ xe cao su butadiene–styrene, đệm chống chấn động cao su thiên nhiên, đế giày dép, vỏ bọc dây điện, ruột xe, v.v...(khói Lamblack (LB) tương tự)

- **Khói FT:** Cho lực định dãn thấp, độ đàn hồi lớn và lực xé rách cao. Thích hợp cho ứng dụng chế biến ruột xe, các sản phẩm đúc.

- **Khói MT:** Thường được sử dụng như chất độn trợ cải thiện các độ bền như chịu dầu chẳng hạn. Hiệu quả tăng cường lực rất yếu.

1.5. Lượng dùng (% đối với trọng lượng cao su)

- Dùng như phẩm màu nhuộm đen: 1,5 – 4%
- Dùng như chất độn tăng cường lực duy nhất: 20 – 50%
- Dùng phối hợp với chất độn khác: 10 – 30%

II. Bột đất: (sét thường, sét kaolin, tinh đất đỏ,...)

II.1. Thành phần hóa học:

Cấu tạo chủ yếu từ hóa hợp của nhôm, silicon và nước. Có lẫn Fe, Ti, Ca, Mg, K, Na, Mn, Cu, với hàm lượng thay đổi theo loại và vùng đất. Tỷ số Si/Al thường là 2/1 có thể đạt 6/1 hay hơn nữa ở bentonite.

II.2. Tính chất và điều kiện sử dụng cho ngành cao su:

- Tỷ trọng trung bình d: 2,6.
- Màu: đỏ, nâu, trắng, trắng ngà, vàng, xám, lam.
- Ẩm độ: bình thường không có tính hút ẩm, ở không khí có 90% ẩm độ chỉ hút 1,3% nước. Cần bảo quản nơi khô ráo.
- Dạng bột mịn, phần tử sét hình lục giác có bề dày nhỏ hơn cạnh rất nhiều. Phẩm tốt không có cát mịn, toàn bộ qua được rây 325 mesh.
- pH: Đa số có phản ứng acid khi khuếch tán trong nước. Phẩm tinh mịn xử lý qua trầm lắng, cần trung tính hóa hoặc kiềm hóa (pH = 7).

II.3. Cách lấy tinh đất:

- Theo lối khô (cho phẩm chất thường): Thổi đất thô ở thể khô đã được tán nghiền, các phần tử mịn bốc lên cao, các phần tử to hơn lắng nhanh xuống.
- Theo lối ướt hay trầm (cho phẩm chất rất tốt): Khuấy đất thô với nước sạch, qua loạt rây dao động hoặc để yên một thời gian ngắn để giữ lại hay trầm lắng đầu tiên đá sỏi, cát to vật lạ... Sang qua hồ hay bể khác. Sau một thời gian trầm lắng có kiểm soát, thu lấy các đoạn khác nhau: phần trên cùng cực mịn, phần kế mịn, phần dưới kém mịn hơn và phần dưới đáy toàn là các phần tử to và cát mịn, như vậy theo phương pháp này có thể có nhiều hạng. Lượng tinh mịn thu được từ 10 – 35% đối với trọng lượng đất thô (phơi khô hay sấy khô cán mịn).

Đối với sét kaolin, đôi lúc cần tẩy trắng, khi các oxyt sắt không tan thành hợp chất sắt tan trong nước, tránh sự nhuộm màu hay ảnh hưởng màu sắc sản phẩm về sau.

II.4. Tác dụng:

Trong chế biến sản phẩm cao su (từ cao su khô hay latex) thiên nhiên, tổng hợp, các phẩm đất là chất độn có các đặc điểm sau:

– Độn trợ khi phẩm không đạt yêu cầu về độ mịn. Lực kéo đứt của hỗn hợp cao su lưu hóa giảm nhanh theo tỷ lệ độn tăng.

– Độn tăng cường lực khi phẩm đạt yêu cầu về độ mịn, là loại cứng, cho lực định dãn và lực kéo đứt cao, độ chịu mài mòn tốt. Trừ độ mài mòn, các cơ tính đạt tối đa khi lượng độn là 10% và vẫn ở trị số cao cho đến 25% thể tích cao su. Quá giới hạn này, cơ tính kém dần nhưng vẫn cao hơn phẩm không đạt về độ mịn.

– Hóa cứng hỗn hợp sống theo tỉ lệ độn, do đó thích hợp dùng làm chất độn cho các mặt hàng cần tránh biến dạng vào lúc lưu hóa. Sự phân loại phẩm đất (trừ tinh đất đỏ) loại cứng và loại mềm không dựa vào thành phần hóa học, mà chỉ dựa trên cơ sở hóa cứng hỗn hợp cao su sống. Cho độ cứng ở cao su lưu hóa kém hơn khối carbon nhưng cao hơn CaCO_3 .

Trong các phẩm đất, tinh đất đỏ nổi bật nhất là cho độ chịu mài mòn tốt nhất. Đặc tính tăng cường lực của các phẩm đất thường kém hơn khối carbon đen, nhưng do hiệu quả kinh tế nên thường dùng phối hợp để chế biến sản phẩm cao cấp màu đen hoặc sử dụng làm chất độn duy nhất cho chế biến mọi sản phẩm phổ cập, đặc biệt sản phẩm độn trên 100% chịu mài mòn như trục chà lúa, thảm cao su (tapis), đế giày, dép, guốc cao su, v.v...

Khi sử dụng bột đất cần lưu ý những điểm quan trọng:

1. Kiểm tra độ mịn: Lấy mẫu nhiều vị trí cùng một bao chứa và nhiều bao, nhiều lô khác nhau. Dùng rây thường kiểm tra sỏi đá, vật lạ. Rây lưới mịn kiểm tra cát, vật lạ mắt không thấy được. Có mục đích tránh:

a. Lực kéo đứt rất kém, tại điểm đó hay gây hư hỏng sản phẩm như tạo lỗ mọt, gây sọc hỗn hợp đùn ép, v.v...

b. Phá máy móc thiết bị khi hỗn luyện, nhất là vào lúc ép mỏng để độ phân tán tốt, hay vào lúc cán nghiền khô hay ướt.

Dùng rây 300 mesh để xác định phẩm trợ hay tăng cường lực. Nói chung, số lượng giữ lại ở rây này càng cao, tác dụng cường lực càng kém, kết quả xem như độn trợ.

2. Kiểm tra màu sắc hay hàm lượng chất có ảnh hưởng màu sắc sản phẩm lưu hóa không phải màu đen như: Fe, Cd, Pb, v.v... Trên thực tế có thể áp dụng lưu hóa hỗn hợp (mẫu nhỏ) có chứa sản phẩm đất so sánh với mẫu hỗn hợp chuẩn. Phẩm tinh đất đỏ thích hợp chế biến sản phẩm màu đen hay màu đỏ hoặc giảm được lượng phẩm màu đỏ.

Phẩm bột kaolin thích hợp cho chế biến sản phẩm màu trắng, màu tươi khi hàm lượng tạp chất hóa đen rất thấp hay đã qua xử lý tẩy trắng.

3. Kiểm tra độ pH của phẩm đất: Nếu $\text{pH} < 7$ (acid) sẽ gây trì hoãn hỗn hợp cao su có chất gia tốc acid (Accelerator M, DM...) với cường độ càng cao khi trị số pH càng thấp và lượng độn càng cao. Trong trường hợp này có thể tăng lượng chất gia tốc hay dùng phụ trợ chất gia tốc baz (như DPG – Acc.D) hoặc dùng phối hợp với các chất kiềm tính để trung tính hóa, bao gồm xem xét các chất ảnh hưởng tới tốc độ lưu hóa khác. Nếu $\text{pH} = 7 - 8$ không ảnh hưởng tới tốc độ đã nêu, nhất là những phẩm qua xử lý trầm lắng đã trung tính hóa. Phẩm pH acid còn dễ gây đông đặc các hỗn hợp latex, ngược lại phẩm pH kiềm thích hợp làm chất độn cho latex và có thể lên tới 500% (có tính cách thí nghiệm, thực tế hầu như chỉ độn cao nhất là 300%).

4. Lượng độn càng cao, ngoài việc điều chỉnh lượng chất gia tốc, lượng lưu huỳnh và chất khác bị hấp thu, cần thiết phải sử dụng chất phòng lão có hiệu quả kháng oxygen kiêm kháng Cu,

Mn (hoặc chất chuyên kháng Cu) khi tổng lượng độn vượt quá 0,01% Cu hay 0,005% Mn đối với trọng lượng cao su, để hạn dùng sản phẩm cao hơn và phòng hiện tượng lão hóa chảy nhão sớm do tác dụng xúc tác oxy hóa của các kim loại này. Thường thường, lượng độn dưới 25% thì tổng hàm lượng Cu, Mn không vượt mức qui định.

Để chất lượng sản phẩm tốt, ngoài các yêu cầu về chất lượng đất nói trên, tác dụng tăng cường lực đáng kể khi có sự phân tán tốt trong cao su. Đó là nguyên nhân người ta chuộng chế tạo hỗn hợp chủ tinh đất từ latex (50 TL – 100 TL – 150 TL – v.v...)

II.5. Lượng dùng: (đối với phẩm cực mịn và tính theo tỉ lệ % đối với trọng lượng cao su thiên nhiên)

- Sản phẩm có lực kéo đứt > 200kg/cm² : 15 – 40%
- Sản phẩm có lực kéo đứt từ 100 – 200 kg/cm² : 40 – 100%
- Sản phẩm có lực kéo đứt < 100kg/cm²: 100 – 300%

III. Calcium carbonate: CaCO₃

III.1. Tên khác: Carbonate calcium – Craie – Bột đá – Bột đá vôi – Bột phấn.

III.2. Thành phần hóa học: Chủ yếu là calcium carbonate, có tạp chất silica, calcium sulfate, oxy sắt, đất sét, calcium hydroxide, manganese hydroxide, v.v...

III.3. Tính chất: Bột màu trắng. d: 2,7. Độ nguyên chất 90 – 99,5% CaCO₃ tùy theo phẩm thương mại. Kích thước phân tử thay đổi từ 0,02 – 3μm.

III.4. Chế tạo và phân loại:

- Calcium carbonate thiên nhiên chiết rút từ đá vôi ở mỏ, qua phương pháp khô hay ướt như trường hợp bột đất.

- Calcium carbonate kết tủa, có được từ phản ứng của khí CO₂ sục vào nước sữa vôi (vôi sống kết quả từ đun đá vôi + nước) hoặc

phản ứng giữa calcium chloride và sodium carbonate. Loại này thường cho độ mịn và cực mịn.

Tổng quát cả hai loại được phân hạng như sau:

- 1.- Cực mịn khi phân tử $< 0,1\mu\text{m}$.
- 2.- Mịn khi phân tử từ $0,1 - 1\mu\text{m}$.
- 3.- Trung bình khi phân tử từ $1 - 3\mu\text{m}$.
- 4.- To khi phân tử $> 3\mu\text{m}$.

Lưu ý: hạng to không thể nhìn thấy bằng mắt thường và không thể xác định bằng tay sờ được.

III.5. Tác dụng:

Trong chế biến sản phẩm cao su (từ cao su khô hay latex) thiên nhiên, tổng hợp, CaCO_3 là chất độn có đặc điểm sau:

– Tăng cường lực mạnh nhất ở phẩm cực mịn và yếu dần trở thành độn trơ ở phẩm to.

– Tác dụng tăng cường lực của CaCO_3 cực mịn cần có điều kiện là phân tán thật tốt trong cao su, cho lực kéo đứt, lực xé rách, độ chịu ma sát, độ bền va đập tốt, vừa ít biến đổi độ cứng, độ đàn dài, độ đàn hồi và lực định đàn của cao su lưu hóa như trường hợp bột đất hay khói carbon đen. Riêng độ chịu uốn gấp lại cao hơn khói carbon (thích hợp cho hông vỏ xe).

Ở hỗn hợp có cùng lượng độn 25% thể tích cao su, tổng quát loại CaCO_3 kết tủa cho lực kéo cao hơn từ $20 - 40 \text{ kg/cm}^2$, độ chịu ma sát mài mòn tốt hơn 1,5 – 2,5 lần và lực xé rách cao gấp 4 lần loại CaCO_3 thiên nhiên.

Nếu phẩm có kích thước tương đương khói carbon và xử lý phân tán tốt trong cao su như bọc áo các phân tử (càng mịn càng khó phân tán trong hỗn hợp) hiệu quả tăng cường lực sẽ tương đương khói SRF và tăng theo tỉ lệ độn cho đến 70% cho lực kéo đứt và 100% cho lực xé rách.

– Những phẩm có phân tử to (hạng to) chẳng những không cải

thiện được lực kéo đứt, xé rách và định dân, mà còn hạ thấp mọi cơ tính khi tăng tỉ lệ độn lên dần. Cũng như bột đất không đạt yêu cầu độ mịn, CaCO_3 được sử dụng làm chất độn trợ, hạ giá thành sản phẩm không đòi hỏi có cơ tính cao và không tiếp xúc với acid, như thảm cao su (tapis), ống nước, đồ chơi trẻ em, v.v...

Sử dụng CaCO_3 ta cần lưu ý các điểm khác nhau như sau:

– Độ trắng hay hàm lượng Mn và Cu để tránh sử dụng tổng lượng độn vượt mức giới hạn hay cần thiết sử dụng chất phòng lão có hiệu quả kháng O_2 kiêm kháng Cu, Mn và tránh sự biến đổi màu sắc sản phẩm khi dùng lượng cao.

– Những sản phẩm sản xuất chưa đạt yêu cầu, cần thiết phải qua rây để giữ lại đá vôi nhỏ còn sót... tránh hư hại sản phẩm và thiết bị máy móc.

Cần chú ý tới hàm lượng Ca(OH)_2 hay CaO dễ gây “chết trên máy” các hỗn hợp cao su cán luyện, ép đùn hay lưu hóa sớm vào lúc tồn trữ, nhất là hỗn hợp có chất gia tốc MBT do hạ thấp nhiệt độ tới hạn, trong khi CaCO_3 đã có tác dụng tăng hoạt hỗn hợp có chất gia tốc acid.

– Phẩm có độ nguyên chất cao, thích hợp độn cho latex. Dễ chế tạo dịch khuếch tán 70% CaCO_3 mà không cần pha loãng, có lợi cho áp dụng phương pháp nhiệt gel hóa.

III.6. Lượng dùng: Tương tự bột đất với phẩm cực mịn.

IV. Các chất độn dẫn xuất từ SiO_2

IV.1. SiO_2 thiên nhiên: (cát)

Cát là nguyên liệu rất phong phú trên trái đất. Sử dụng cho ngành chế biến cao su cần được tán nghiền mịn. Để tránh hư hỏng nhanh thiết bị tán nghiền, cần nung nóng lên 850°C . Ở nhiệt độ này nó chịu sự thay đổi thể tích và tỉ trọng giúp ta nghiền nát, màu sắc cũng được cải thiện. Tỉ trọng trung bình d: 2,6.

Tổng quát, SiO_2 được dùng như chất độn trợ, hóa cứng hỗn hợp sống, các tính chất cơ học cao su lưu hóa giảm theo tỉ lệ độn, nhưng độ cứng tăng lên do đó được áp dụng trong chế tạo các loại ống lưu hóa liên tục ở hơi nước áp lực (tránh xẹp). Có tính trợ đối với acid và baz, không mùi vị và do có tính mài mòn nên thường được dùng cho chế tạo gôm tẩy.

Ở hỗn hợp cao su đôi lúc có hiệu quả trì hoãn lưu hóa, do đó cần chỉnh lại tốc độ và lưu ý gây mòn dao cho mọi hỗn hợp đòi hỏi qua khâu cắt như joint cao su.

IV.2. SiO_2 đặc biệt:

Xử lý tán nghiền, cát thiên nhiên không thể cho độ cực mịn, do đó người ta tìm cách xử lý biến đổi sao cho đạt yêu cầu này. Phẩm thương mại gồm: SILICA, HI-SIL, THERMO-SIL (Mỹ), AEROSIL, DUROSIL (Đức) – FRANSIL, SILICE SPECIAL, SILICE COLLOIDALE (Pháp)... Kích thước các phần tử từ 15 – 25 μm , đôi khi 40 – 50 μm . Tỉ trọng trung bình d: 2 .

Cách chế tạo thông thường được giấu kín, ta chỉ biết tới phẩm AEROSIL (Đức) chế tạo từ silicium tetrachloride trộn với không khí và hydrogen, đốt phía dưới cái trống kim khí quay tròn với tốc độ nhỏ, SiO_2 sẽ lắng bám vào trống này, để nguội tự nhiên còn 180°C, được cạo lấy chuyển đi qua vis chuyển. Nung bình thường 250 – 300°C để loại chlorine ở dạng HCl (có khoảng 0,2%).

Nói chung, SiO_2 có hiệu quả tăng cường lực cao su nhưng hơi kém hơn khói carbon bởi sự khác biệt về hoạt tính bề mặt, dù đạt độ mịn tương đương. So với khói carbon, SiO_2 cho lực kéo đứt hỗn hợp lưu hóa, lực xé rách, độ chịu lan rộng vết nứt tốt tương đương. Lực định dãn, độ chịu mài mòn kém hơn và độ cứng cao hơn, kể cả hỗn hợp sống.

Đặc biệt tránh dùng MBT để gia tốc lưu hóa, cần tăng lượng lưu huỳnh và chất gia tốc bởi có độ hấp thụ cao. Lượng độn tăng cường lực tương tự khói carbon và nên cải thiện tính chất và quy

trình hỗn luyện với dipropylene glycol, diethylene glycol, glycerine triethanolamine hay acid benzoic, bởi có sự hạ thấp độ nhớt và độ phát nhiệt của hỗn hợp.

SiO₂ đặc biệt thích hợp cho chế biến sản phẩm cao su (từ cao su khô đến latex) trong suốt có độ, tốt hơn magnesium carbonate. Khi đó tránh dùng acid stearic, bao gồm dùng chất phân tán hóa chuyên biệt như glycol, glycerine hay amine: ống truyền máu, găng tay giải phẫu (y tế) v.v...

Ngoài ra SiO₂ đặc biệt còn thích hợp cho chế biến dây couroie màu tươi, phụ tùng máy sản xuất thực phẩm, vỏ bọc dây điện, ống hút, hông trắng vỏ xe v.v...

IV.3. Calcium silicate: CaSiO₃

Dạng bột mịn màu trắng, không mùi. d: 2,1, pH: 9,8–10,2. Kích thước phần tử từ 30–100μm. Có được từ dung dịch sodium silicate (cát + NaOH đưa qua lò nóng chảy) + dung dịch CaCl₂ (hoặc sữa vôi). Calcium silicate kết tủa đem rửa sấy khô và tán nghiền.

Khả năng tăng cường lực cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp của calcium silicate được xếp vào hạng kém hơn sét kaolin hoạt tính. Lượng độ thấp cho lực xé rách và độ chịu nhiệt và chịu lão tốt. Lượng độ cao cho độ cứng chịu ma sát mài mòn khá tốt. Đặc biệt so với các chất độ khác, đây là nguyên liệu cho hỗn hợp cao su có độ cứng cao, ngay cả lượng độ thấp.

Khi sử dụng chất độ này ta cần lưu ý:

1. Không sử dụng mercaptobenzothiazole (MBT) duy nhất để gia tốc lưu hóa hỗn hợp cao su tự nhiên bởi vì có phản ứng tạo ra muối calcium của MBT vô tác dụng, do đó nên sử dụng chất gia tốc khác hoặc tăng hoạt thích hợp cho MBT. Ở hỗn hợp cao su butadiene–styrene hay Nitrile ảnh hưởng này bị ít hơn, cần tăng lượng chất gia tốc cao hơn lượng dùng bình thường.

2. Cần sử dụng chất khuếch tán đặc biệt cho cao su khô ethylene glycol, triethanolamine hay glycol nhồi trộn vào cao su

thiên nhiên hay tổng hợp (lượng dùng 6% đối với trọng lượng cao su) để cải thiện gia tốc lưu hóa, đồng thời giúp cho chất độn dễ khuếch tán để tăng lực kéo đứt, xé rách và độ cứng.

Calcium silicate thường dùng làm chất độn cho chế biến đế (giấy, dép) xốp mịn và dùng chủ yếu ở cao su chloroprene (neoprene) cho lực dính và độ cứng tốt.

Lượng độn tăng cường lực cao nhất là 25% thể tích cao su.

IV.4. Silicate nhôm:

Bột màu trắng. d: 2,56. pH: 9,5 – 10,5. Có được từ quặng silimanite hay hỗn hợp nóng chảy silicon và nhôm.

Tác dụng tăng cường lực kém hơn SiO_2 đặc biệt, bởi kích thước phân tử to hơn và có xu hướng kết tụ nhiều hơn (tức là độ phân tán trong cao su kém hơn.)

IV.5. Magnesium silicate ngậm nước: bột talc

Bột màu trắng, mịn hay xám. Mịn tay, trơn. d: 2,72. Thành phần hóa học $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ có thể chứa CaCO_3 và các tạp chất khác. Trích lấy từ quặng mỏ. Kích thước trung bình của phân tử talc vào khoảng 8 μm .

Thông thường bột talc được dùng làm chất cách ly kháng dính cho các hỗn hợp cao su sống bởi tính trơn của nó và làm chất độn trợ như calcium carbonate hạng to cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp, thích hợp nhất là cao su polychloroprene (neoprene).

Khác với CaCO_3 , bột talc thích hợp làm chất độn cho sản phẩm chịu acid, sản phẩm có độ cách điện tốt và sản phẩm định hình qua đùn ép (do tính trơn). Còn được dùng cho chế tạo cao su ebonite, chất độn cho sản xuất mousse latex.

Những phẩm nội địa cần kiểm tra như bột đất trước khi sử dụng.

V. Mộc chất (lignine)

V.1. Nguồn mộc chất:

Công nghiệp chế biến cellulose (giấy) cung cấp lượng lớn mộc chất qua xử lý dịch cặn dư bằng phương pháp xút và sulfate hoặc phương pháp acid, sulfide. Dùng cho cao su là loại mộc chất được xử lý bằng phương pháp sulfate.

V.2. Tính chất:

Bột màu nâu, sắc sáng nhạt, thay đổi tùy theo phương pháp chế tạo, không tan trong nước và các dung dịch acid. Tan dễ trong dung dịch kiềm. Tỷ trọng 1,3. Kích thước phân tử thay đổi từ 0,5 – 20 μ m, đa số là 5–10 μ m. Là chất độn hữu cơ cho cao su.

V.3. Tác dụng:

Tăng cường lực cho sản phẩm cao su thiên nhiên, tổng hợp, chế biến từ cao su khô hay latex. Cho cải thiện lực kéo đứt và xé rách tương tự calcium carbonate cực mịn và tăng cường lực định dẫn và giảm độ chịu ma sát mài mòn.

Ở cao su thiên nhiên, khi lượng độn mộc chất càng cao, thì lực kéo đứt giảm dần và ngược lại đối với lực xé rách.

Để sản phẩm có mọi tính chất hoàn hảo, nhất là cải thiện lực định dẫn và độ chịu ma sát nên dùng phối hợp với khói carbon đen hay chất tăng cường lực khác. Cần lưu ý, mộc chất cho kết quả tăng cường lực cao su lưu hóa tốt khi nó phân tán tốt trong cao su, nhất là ở dạng hỗn hợp chủ sản xuất từ latex, tương tự hỗn hợp chủ tinh đất hay khói carbon đen.

Trong hỗn hợp cao su hay latex, cần thay đổi lượng chất tăng hoạt hay chất gia tốc trong trường hợp gây trì hoãn lưu hóa.

Do màu nâu của chất độn này, ta không thể dùng trong chế tạo sản phẩm màu trắng, màu rất tươi. Nhưng do tỷ trọng thấp, nên nó thích hợp cho chế biến sản phẩm nhẹ, màu đen hay màu nhạt, sản phẩm định hình qua phương pháp nhúng từ latex.

V.4. Các chất độn hữu cơ tương tự:

– Bột gỗ: Sử dụng như chất độn trơ (bụi mặt cưa, dăm bào...) có độ mịn qua được rây: 100 – 120 – 140, tốt nhất là rây 200 mesh. Nếu bột gỗ mịn xử lý với formol trước khi trộn vào cao su (tác dụng với nhóm phenol của một chất gỗ tạo thành nhựa phenolformaldehyde tạo lực nối mạnh với cao su). Có chức năng tăng cường lực như sét kaolin. Đây là chất độn dùng cho chế biến sản phẩm nhẹ màu tươi, lượng dùng cao mà không cần dùng chất hóa dẻo.

– Xơ dừa, chỉ sợi vụn, diên điển v.v... sử dụng dưới dạng làm chất độn trơ cho chế biến sản phẩm nhẹ hoặc ở dạng sợi làm độn liên kết sản phẩm tiêu dùng ở ngành xây dựng (không qua nhiệt lưu hóa). v.v....

VI. Bột cao su lưu hóa

VI.1. Chế tạo: Từ rong bìa, vụn dư cao su lưu hóa hay phế phẩm trong sản xuất, sản phẩm hư hỏng khi tiêu dùng, nhưng chưa lão hóa chảy nhão. Tổng quát, cho vào máy cán nghiền 2 trục nằm ngang có đường soi ở bề mặt trục, có rưới nước, cao su lưu hóa sẽ bị nghiền nát. Các phần tử to giữ lại ở rây được đưa trở lại vào máy nghiền này.

VI.2. Tính chất và phân loại sử dụng:

Tính chất bột cao su lưu hóa thay đổi theo xuất xứ của chúng. Trước khi sử dụng cần lưu ý tới một số lý tính. Sự phân loại cũng dựa vào các lý tính này.

1. Thành phần: Hỗn hợp cao su lưu hóa nguyên thủy dùng để chế tạo bột có thành phần nên phù hợp với thành phần hỗn hợp chế biến mới để cho chất lượng tốt hơn.

2. Tỷ trọng: Chọn bột cùng tỷ trọng hỗn hợp mới (bột dệp xốp khác bột mài từ vỏ xe).

3. Màu sắc: Yếu tố này ảnh hưởng đến màu sắc sản phẩm hoàn tất, do đó màu của bột cần giống màu hỗn hợp mới.

4. Độ mịn: Giới hạn kích thước phần tử và qua được rây 20 đến 50 mesh, để lý tính hỗn hợp mới không thay đổi. Nếu ở dưới giới hạn này, phần tử bột sẽ quá to và hỗn hợp mới không đồng nhất (không láng) và làm giảm nhanh lực kéo đứt. Nếu bột đạt độ mịn trên giới hạn như qua được rây 100 hay 300 sẽ có tính chất tăng cường lực, cải thiện lực kéo đứt và xé rách nhưng sẽ gây khô hỗn hợp cán luyện.

5. Thời gian tồn trữ bột: Bột vừa mới chế tạo sẽ phản ứng mạnh trở lại với lưu huỳnh ở hỗn hợp mới nhồi trộn chúng.

VI.3. Tác dụng:

Trong chế biến sản phẩm cao su thiên nhiên, bột cao su lưu hóa được dùng làm chất độn pha loãng loại hữu cơ có các hiệu quả như sau:

- + Ở cao su lưu hóa:
 - Hạ thấp lực kéo đứt, độ đàn dài, độ chịu uốn gấp và lực xé rách.
 - Độ cứng thay đổi theo độ cứng hỗn hợp ban đầu.
 - Độ chịu ma sát mài mòn cao hơn độn trơ và thấp hơn độn tăng cường.
 - Giúp hỗn hợp dễ chảy vào khe rãnh sâu trong khuôn, tránh thọc bề mặt sản phẩm vừa giảm khử bọt khí.
 - Ổn định kích thước sản phẩm, cải thiện đáng kể độ co rút sau lưu hóa.
 - Không ảnh hưởng độ lão hóa sản phẩm hoàn tất, đôi khi có tác dụng cải thiện.
- + Ở hỗn hợp cao su sống:
 - Hóa cứng nhưng tương đối còn giữ tính dẻo. Bột càng mịn, càng gây khô hỗn hợp cán luyện.

– Dễ nhồi trộn vào hỗn hợp lượng lớn mà không tự phát nhiệt quá nhiều bởi sự cọ xát.

– Giảm tính dính trong máy của hỗn hợp có độ bám dính cao.

– Dễ dàng ép đùn hay cán, cho mặt láng nhẵn, ổn định kích thước và giảm khử bọt khí tạo ra.

Tổng quát, bột xuất xứ từ hỗn hợp có độ nhớt càng cao càng có tác dụng trì hoãn lưu hóa, có thể lợi dụng để khử độ lưu hóa sớm hoặc điều chỉnh tăng cường chất gia tốc và lưu hóa. Đối với bột xuất xứ từ hỗn hợp không có độ nhớt (như dây thun khoanh chẳng hạn) lại không ảnh hưởng tới hỗn hợp mới.

VI.4. Ứng dụng và lượng dùng:

1. Dùng như chất độn kinh tế, có tính đàn hồi. Dùng trong chế biến các sản phẩm có chất lượng thấp như: đế, gót giày dép, guốc cao su, thắng xe đạp, thảm cao su lót sàn nhà, joint thường, đồ chơi trẻ em v.v... Lượng dùng 50 – 100% đối với trọng lượng cao su.

2. Dùng như chất độn cải thiện dạng của sản phẩm có chất lượng tốt, định hình đúc hay đùn ép 5 – 20% đối với lượng cao su.

3. Dùng làm nguyên liệu duy nhất để đúc khuôn, trực tiếp với áp suất cao cho chế tạo sản phẩm có phẩm chất rất kém (có thể có chất hồ).

VII. Chất độn pha loãng khác

VII.1. Factice (dầu thảo mộc lưu hóa)

Gồm có 2 loại chính:

Loại nâu: Chế tạo qua phản ứng nhiệt giữa lưu huỳnh và dầu béo; oxy hóa được; có sắc nâu, thể nhão, dính đến thể khô (tùy theo tỉ lệ lưu huỳnh, nhiệt độ và thời gian gia nhiệt).

Loại trắng: Chế tạo qua phản ứng ngưng tụ giữa chloride lưu huỳnh và dầu béo, có độ trắng tùy theo loại dầu, ở thể đặc cứng. Sau một thời gian, nó trở nên mềm và nhão dính.

Có hiệu quả ở cao su lưu hóa tương tự như bột cao su lưu hóa nhưng độ chịu mài mòn hạ thấp theo lượng dùng tăng, cho độ cách điện tốt; ở lượng dùng 5 – 10% đối với trọng lượng cao su, không biến đổi lực định dân, độ dẫn dài, độ cứng sản phẩm và đặc biệt giảm hiện tượng nổi mốc do lưu huỳnh tự do trong hỗn hợp lưu hóa di chuyển ra mặt ngoài.

Ở hỗn hợp cao su sống cũng có độ ổn định về kích thước, bề mặt láng nhẵn và dễ dàng đùn ép, cán. Chỉ khác biệt với bột cao su lưu hóa là factice nâu có chức năng giúp khuếch tán các chất độn vô cơ và khói carbon đen.

Factice trắng có tác dụng trì hoãn lưu hóa, cần tăng lượng chất xúc tiến lưu hóa hoặc thêm Magnesium carbonate, có ứng dụng tương tự factice nâu, đặc biệt thích hợp sản phẩm màu trắng và màu tươi.

Factice nâu lượng độn từ 5 – 50% không ảnh hưởng tốc độ lưu hóa. Trên giới hạn này cần tăng lưu huỳnh 10% đối với trọng lượng factice. Ứng dụng làm độn pha loãng sản phẩm sậm màu hay đen, cải thiện định hình ép đùn, cán đúc: ống dẫn nước, vỏ bọc dây điện, thảm cao su v.v...

VII.2. Cao su tái sinh

Chế tạo từ bột cao su lưu hóa, phá đứt cầu lưu huỳnh nối giữa các phân tử cao su và loại trừ thành phần cấu tạo sản phẩm phi cao su, để trả về như cao su sống nguyên thủy.

Nước ta có nguồn cao su thứ phẩm nông trường rất lớn chưa đến lúc cần phải tái sinh.