

KHOA HỌC KỸ THUẬT
CÔNG NGHỆ
CAO SU
THIÊN NHIÊN

TÁC GIẢ GIỮ BẢN QUYỀN

NGUYỄN HỮU TRÍ

KHOA HỌC KỸ THUẬT

**CÔNG NGHỆ
CAO SU
THIÊN NHIÊN**

(BẢN IN LẦN THỨ NĂM CÓ SỬA CHỮA, BỔ SUNG)

NHÀ XUẤT BẢN TRẺ

LỜI GIỚI THIỆU

Những bước tiến dài của khoa học ngày nay đã đem đến cho con người vô số những tiện nghi cả về vật chất lẫn tinh thần. Những thành quả này nối tiếp những thành quả kia, những vướng mắc này gợi mở cho những khái niệm mới khác, những sản phẩm của ngày hôm qua đã ngấm chứa trong nó một hứa hẹn ngày mai sẽ có một sản phẩm ưu việt hơn...

Có những loại sản phẩm mà chỉ một hai thập niên ta đã thấy nó bị thay thế hoàn toàn. Ngày nay rất nhiều nguyên vật liệu mới ra đời nhằm phục vụ tiêu dùng, như các loại nhựa tổng hợp từ phosphan của dầu hỏa, các loại nhựa kết hợp cellulose như composite... nhưng một nguyên vật liệu truyền thống có gần hai thế kỷ nay là cao su thiên nhiên vẫn giữ được thế mạnh của nó. Và sản phẩm cao su của KYMDAN, Việt Nam, không những đã tồn tại vững vàng suốt nửa thế kỷ nay mà còn từng bước khẳng định một sản phẩm cao su ưu việt trên thị trường thế giới cả về mặt chất lượng lẫn mẫu mã.

Những bước tiến dài của khoa học ngày nay đã đem đến cho chúng ta kiến thức chuyên môn vững chắc và tầm nhìn đúng đắn trong mối tương quan của sự phát triển các loại nguyên vật liệu mới với CAO SU THIÊN NHIÊN của lớp lớp người nối tiếp nhau trong công ty KYMDAN trải qua năm thập niên của thế kỷ hai mươi này. Ngoài sự truyền bá những kiến thức chuyên môn cần thiết cho tập thể anh chị em công tác tại Công ty KYMDAN, Ban

Lãnh đạo KYMDAN với Chủ tịch Hội đồng Quản trị là Kỹ sư Nguyễn Hữu Trí còn nhận thấy trách nhiệm phải truyền bá những kiến thức cơ sở chuyên ngành và kinh nghiệm sản xuất trong 5 thập niên qua cho những ai đã, đang và sẽ bước vào lĩnh vực cao su thiên nhiên này.

Tập sách Khoa học kỹ thuật CÔNG NGHỆ CAO SU THIÊN NHIÊN của Kỹ sư Nguyễn Hữu Trí là một biên soạn hết sức công phu và nghiêm túc dựa trên nghiên cứu, tham khảo và quá trình kinh nghiệm sản xuất. Sách có 18 chương, trong đó gồm lịch sử phát hiện và phát triển cây cao su, các họ cây cao su, những kinh nghiệm trồng và thu hoạch mủ cao su; thành phần hóa học và tính chất của latex; quá trình lưu hóa, oxy hóa và lão hóa của cao su thiên nhiên; công thức và quy trình sản xuất... Mỗi chương là một dẫn giải mới mẻ, súc tích và dễ hiểu dựa trên cơ sở khoa học và kinh nghiệm sản xuất. Sách cũng mang đến cho người đọc phổ thông những kiến thức hữu ích về sản phẩm mà mình đang sử dụng.

Nhà xuất bản TRÉ xin trân trọng giới thiệu cùng độc giả.

NHÀ XUẤT BẢN TRÉ

CHƯƠNG I

ĐẠI CƯƠNG

Cao su thiên nhiên là một chất có tính đàn hồi và tính bền, thu được từ mủ (latex) của nhiều loại cây cao su, đặc biệt nhất là loại cây *Hevea brasiliensis*.

Vào năm 1875 nhà hóa học Pháp Bouchardat chứng minh cao su thiên nhiên là một hỗn hợp polymer isoprene (C_5H_8)_n; những polymer này có mạch carbon rất dài với những nhánh ngang tác dụng như cái móc. Các mạch đó xoắn lẫn nhau, móc vào bằng những nhánh ngang mà không đứt khi kéo dãn, mạch carbon có xu hướng trở về dạng cũ, do đó sinh ra tính đàn hồi.

Ta sẽ khảo sát các tính chất của cao su thiên nhiên ở những trang sau.

A. Lịch sử

I. Lịch sử phát hiện cây cao su:

Người Âu châu đầu tiên biết đến cao su có lẽ là Christophe Colomb⁽¹⁾. Theo nhà viết sử Antonio de Herrera thuật lại, trong hành trình thám hiểm sang châu Mỹ lần thứ hai⁽²⁾, ông Christophe Colomb có biết tới một trò chơi của dân địa phương

-
1. Người tìm ra Châu Mỹ đầu tiên. Thực hiện được 4 chuyến thám hiểm châu Mỹ từ năm 1492 đến 1504.
 2. Từ năm 1493 đến 1496.

Haiti (quần đảo thuộc châu Mỹ) là sử dụng quả bóng tạo từ chất nhựa có tính đàn hồi, kích thước bằng quả bóng hiện nay, tung chuyên đưa qua một lỗ khoét trên tường bằng vai hoặc cùi tay, bấp vế, thay vì dùng quả bóng làm bằng vải dệt như lúc bấy giờ tại châu Âu. Trò chơi này được dân châu Mỹ⁽¹⁾ dùng qua nhiều thế kỷ, được chứng minh qua khai quật khảo cổ nghiên cứu nền văn minh Maya ở vùng Trung Mỹ, với những di tích bãi bóng cùng với vật dụng cao su vào thế kỷ XI.

Mãi đến năm 1615, con người mới biết tới cao su qua sách có tựa đề “De la monarquia indiana” của Juan de Torquemada, viết về lợi ích và công dụng phổ cập của cao su, nói đến một chất có tên là “uléi” do dân địa phương Mèhicô chế tạo từ mủ cây gọi là “ule” mà họ dùng làm vải quần áo không thấm nước.

Tuy nhiên, mãi đến hơn 1 thế kỷ sau, lợi ích và công dụng của cao su mới được biết tới do hai nhà bác học Pháp là ông La Condamine và ông Fresneau.

La Condamine được Viện Hàn lâm Khoa học Paris cử đến Nam Mỹ đo chiều dài đoạn kinh tuyến chạy qua xích đạo. Trong 8 năm với nhiệm vụ này (1736–1744), ông còn quan sát nhiều sự kiện khoa học khác trong thiên nhiên. Tạm trung, ông từ Quito (thủ đô nước Ecuador) gửi về Viện Hàn lâm Khoa học Paris (Pháp) vài mẫu khối sậm màu, tương tự như nhựa, phát xuất từ một loại cây mà dân địa phương gọi là “hévé”, khi rạch vỏ ở thân có chất lỏng màu trắng như sữa tiết ra, gặp không khí dần dần đông lại rồi khô đi. Đồng thời, ông cũng cho biết công dụng của chất này và cho biết cây tiết ra chất như thế còn mọc cả bên bờ sông Amazone và dân tộc Maina (Mainas) địa phương còn gọi chất đó là “caa–o–chu”; từ âm này người Pháp gọi là “caoutchouc”,

1. Sau khi tìm được đất mới châu Mỹ, lúc bấy giờ người ta tưởng là đất Ấn Độ và dân địa phương là dân Ấn Độ.

người Việt Nam là “cao su”, Anh là “caotchouc”⁽¹⁾, Nga là “Kayryk”, Đức là “Kautchuk”, Ý là “caucciu”, Tây Ban Nha là “caucho”, Bungari là “Kayryk”, Rumani là “caoutchouc”. Theo dân tộc Maina, Caa có nghĩa là cây, gỗ và o-chu có nghĩa là khóc, chảy ra hay chảy nước mắt; do đó ý nghĩa nguyên thủy chữ cao su có nghĩa là nước mắt của cây.

Qua những báo cáo khác của La Condamine, người ta thấy có tin tức quan hệ tới kỹ sư Fresneau tại Guayane (Nam Mỹ), gặp gỡ nhau vào năm 1743. François Fresneau có những bản mô tả tường tận về cây cao su và cho biết không ngừng tìm những nơi sinh trưởng cây cao su, nghiên cứu cách chiết rút cao su, và chính ông là người đầu tiên đề nghị sử dụng nguyên liệu này.

Vào năm 1762, cây mà ông Fresneau đề cập tới, là cây “*Hevea guianensis*”. Những năm sau đó, người ta nhanh chóng nhận thấy cây cho ra cao su không chỉ sinh trưởng ở châu Mỹ, còn có cả ở châu Phi cũng như châu Á. Như ở nhan đề “*Flora Indica*”, Roxburgh đã cho biết dân địa phương miền Đông Á đã biết tới giá trị của cao su từ lâu: cao su trích lấy từ một cây cao su có tên là “*Ficus elastica*”, được sử dụng làm thuốc và vật dụng không thấm nước.

Tính đến nay, cây chứa mủ cao su có rất nhiều loại, mọc rải rác khắp quả đất, nhất là ở vùng nhiệt đới. Có cây thuộc giống to lớn như cây *Hevea brasiliensis* hay giống *Ficus*, có cây thuộc loại dây leo (như giống *Landolphia*), có cây thuộc giống cỏ, v.v.... ta sẽ đề cập tiếp theo. Có thể nói tất cả những giống, loại cây cao su đều thực sự không thể khai thác theo lối công nghiệp được nhưng loại cây được chọn để canh tác đại qui mô là cây thuộc loại *Hevea brasiliensis*, cho hầu hết tổng lượng cao su thiên nhiên trên thị trường thế giới.

Ý tưởng lập ra đồn điền, chỉ phát sinh từ lúc con người có nhu

1. Chữ “Rubber” (Anh, Mỹ) mà ta dịch là cao su chỉ phổ biến sau năm 1770, Priestly phát hiện cao su tẩy xóa được vết bút chì, như là gôm tẩy.

câu to lớn, tức là sau hàng loạt khám phá của khoa học kỹ thuật đã giúp con người sử dụng chất này trong cuộc sống với nhiều loại sản phẩm.

II. Tiến bộ khoa học và công nghiệp cao su trên thế giới:

Sau khi nghiên cứu về lịch sử cao su, khó mà tách khoa học khỏi công nghiệp hay kỹ nghệ cao su được. Thật thế, đã từ lâu, cao su chưa phải là đối tượng khảo cứu thuần túy và vô tư. Đa số nhà khảo cứu đều xoay hướng chuyên nghiên cứu các ứng dụng mới của cao su, do vậy tiến triển về khoa học cao su thường lẫn lộn với tiến triển về kỹ thuật.

Latex mà dân châu Mỹ biết tới công dụng, lúc bấy giờ không thể xuất khẩu, chuyên chở ra ngoài được. Đó là chất lỏng trắng đục như sữa; để tự nhiên sẽ lên men và đông đặc, ở dạng này nó là cao su khô. Nhưng bấy giờ, cao su dạng đặc này không thể dùng được vào việc gì, không xử lý được, không thể tạo ra được hình dáng của vật dụng mong muốn.

Phỏng theo phương pháp của các địa phương châu Mỹ, sử dụng latex tươi. Trước hết, người ta tìm một chất lỏng có khả năng hòa tan cao su khô thành một dung dịch lỏng và chất lỏng này có thể bốc hơi được, trả tính chất nguyên thủy của cao su trở lại (chất hòa tan này được gọi là dung môi). Như thế, áp dụng theo cách này, sẽ chế biến được thành vật dụng cao su tráng phết, nhúng. Nhưng tiến bộ này hầu như không đáng kể, phải đợi sau gần một thế kỷ, nhờ hai cuộc phát minh quan trọng là phát minh “nghiền hay cán hóa dẻo cao su” và “lưu hóa cao su”.

Vấn đề hòa tan cao su được định vào năm 1761 (17 năm, sau khi ông La Condamine trở về) nhờ hai nhà hóa học Pháp là Hérissant và Macquer, với dung môi là ether và tinh dầu thông (essence de térébenthine). Nhưng, mặc dù Samuel Peal đưa ra sáng chế năm 1791, việc chế biến ra áo mưa mới được xem là mạnh mẽ vào sau năm 1823, năm mà Macintosh sử dụng naphtha như là một dung môi.

Sau thời kỳ chế biến vật dụng từ dung dịch, đến thời kỳ công nghiệp cao su tiến triển vượt bậc, là thời kỳ Thomas Hancock (Anh) khám phá ra “quá trình nghiền hay cán dẻo cao su” từ những lần quan sát công việc làm năm 1819, ông đã giữ bí mật suốt nhiều năm.

II.1. Phát minh ra “quá trình cán dẻo”

Hancock nhận thấy những mảnh cao su mới vừa được cắt ra có tính dính lại với nhau khi bóp vắt chúng lại. Từ đó ông nghĩ là nếu xé vụn cao su rồi đắp nối những mảnh vụn đó lại bằng lực nén ép, có thể làm thành những vật dụng có hình dạng và kích thước mong muốn. Để thực hiện, ông chế tạo ra một máy gồm một ống trụ “có gai” quay tròn trong một trụ rỗng khác cũng “có gai” mà ông gọi là máy “Pickle”. Máy được thiết kế lớn hơn khi ông nhận thấy kết quả đạt được như ý muốn, tức là có được cao su bột, cao su thô từ dạng có tính đàn hồi và tính bền trở thành một khối nhão và dẻo không chỉ cho được mọi hình dạng, vật dụng theo ý muốn mà còn độn vào được các chất bột với tỷ lệ khá lớn để giảm giá thành, để vật dụng được cứng hơn...

Thật ra, đây là một phát minh có tầm mức quan trọng do công lao của ông. Công cuộc nghiền dẻo hóa với máy Pickle ngày nay được gọi là “sự dẻo hóa cao su” được thực hiện với máy nhồi cán.

Vấn đề chế biến vật dụng cao su từ việc hòa tan cao su bằng dung môi, tiến bộ hơn nữa là thực hiện nghiền hóa dẻo để cho được hình dạng các vật dụng đều được giải quyết. Nhưng bây giờ việc sử dụng cao su hãy còn vấp phải một trở ngại lớn lao là tất cả các vật dụng cao su vừa rời khỏi xưởng chế biến đều hư hỏng nhanh chóng, chúng chảy nhựa nhầy dính dưới ảnh hưởng của sức nóng và ánh sáng, hóa cứng giòn khi gặp lạnh, thời gian sử dụng ngắn ngủi.

Phải đến 20 năm sau, nhờ cuộc phát minh khác rất quan trọng mới giải quyết được khó khăn nêu trên, đó là phát minh “quá trình lưu hóa cao su”. Chính từ khám phá này mà nền công nghiệp cao su trên thế giới phát triển vượt bậc.

II.2. Sự lưu hóa cao su:

Vào năm 1831, Charles Goodyear (Hoa Kỳ) tìm cách cải thiện chất liệu cao su, chủ yếu ông nỗ lực tìm một chất “làm khô” các thành phần chảy nhựa bầy nhầy. Đến năm 1839, qua quá trình nghiên cứu, ông phát minh ra một hiện tượng gây ngạc nhiên, chấn động cho công nghiệp cao su: cao su sống hòa trộn với lưu huỳnh đem xử lý ở nhiệt độ đủ làm nóng chảy lưu huỳnh, sẽ trải qua một biến đổi, cải thiện được các tính chất cơ lý cũng như khả năng chịu nhiệt rất lớn, thời gian sử dụng các vật dụng cao su này lâu gấp nhiều lần cao su không được xử lý như thế.

Cao su được xử lý như vậy được gọi là cao su lưu hóa ⁽¹⁾ và ta sẽ khảo sát tường tận trong chương lưu hóa cao su thiên nhiên.

Đã có nhiều người đưa ra phương cách này (như F. Ludersdoff, Đức, thực hiện tác dụng của lưu huỳnh năm 1832; J. Van Geuns, Hà Lan, năm 1836) nhưng lại không chứng minh đúng tầm mức quan trọng từ tác dụng của lưu huỳnh sinh ra. Trong mọi trường hợp, Goodyear hiểu trực tiếp những kết quả của quá trình thí nghiệm và đã xác định được đời sống của cao su cũng như toàn bộ hoạt tính cao su.

Có thể nói nhờ hai phát minh của Hancock (nghiền dẻo hóa) và của Goodyear (lưu hóa)⁽²⁾ mà kỹ nghệ cao su phát triển mạnh mẽ, nhu cầu tiêu thụ tăng nhiều đến nỗi con người phải thiết lập đồn điền cao su, xâm chiếm thuộc địa, bành trướng việc trồng cao su... Nhu cầu tiêu thụ cao su thiên nhiên tăng cao mãi đưa đến việc phát minh cao su nhân tạo (cao su tổng hợp), chế biến cao su tái sinh ngày nay. Nhưng công nghiệp cao su tiến triển

-
1. Cao su lưu hóa tức là cao su đã hóa hợp với lưu huỳnh. Trong ngành, người ta còn gọi là “cao su chín”. Cho lưu huỳnh vào cao su sống, gia nhiệt, làm cho cao su trở nên chín, từ trạng thái dẻo (sau khi nhồi cán) trở thành trạng thái bền hơn, có tính đàn hồi cao hơn. Như thế ta không nên gọi MBT là thuốc chín vì một hỗn hợp cao su có MBT nhưng không có lưu huỳnh khi nung nóng lên, nó không bao giờ chín. Ta sẽ đề cập chi tiết rày sau.
 2. Hancock cũng là người khám phá ra sự lưu hóa nhưng lại khám phá ra sau Goodyear. Trong lúc tìm ra quá trình lưu hóa, ông không biết Goodyear đã phát minh ra trước ông.

manh mẽ ngày nay cũng phải nhờ các cuộc khám phá tiếp nối sau cuộc khám phá ra sự lưu hóa cao su, như khám phá chất xúc tiến lưu hóa, chất chống lão hóa, chất độn tăng cường lực cao su, phát minh các phương pháp chế biến cao su v.v...

III. Sơ lược về việc trồng cây cao su trên thế giới:

Sau phát minh lưu hóa cao su, kỹ nghệ cao su chế biến phát triển mạnh mẽ, do đó nhu cầu nguyên liệu cao su càng lúc càng cao, nhưng xứ Brésil⁽¹⁾ lại không đủ cung cấp cho các nước công nghiệp, sản lượng rất thấp lại chỉ khai thác toàn cây cao su mọc hoang ở rừng, mà họ lại không cho xuất khẩu hạt giống. Anh quốc có các thuộc địa muốn phát triển ngành cao su nên đã ra lệnh lấy cấp hạt giống cao su Brésil đem về cho trồng tại Malay-sia và Bornéo (1881); và từ đó mà phát triển thành những đồn điền ở Indonesia, Sri Lanka. Giống cây được chọn để lấy cấp hạt giống là cây cao su *Hevea brasiliensis euphorbiaceae* và người nhận nhiệm vụ này là hai ông Wickham và Cross.

Việc thu hoạch latex cao su đầu tiên là vào năm 1884 dưới quyền của ông Trimmen, chủ nhiệm vườn bách thảo Sri Lanka; kế là vào năm 1889 dưới quyền của Ridley, chủ nhiệm vườn bách thảo Singapor. Nhưng những cuộc thu hoạch này lần đầu không có nhiều hứa hẹn mà phải đợi tới năm 1896, lúc mà cây cao su đã trưởng thành và phát triển.

Cây cao su lần đầu tiên được du nhập vào Đông dương là do ông J.B. Louis Pierre⁽²⁾ đem trồng tại thảo cầm viên Sài Gòn năm 1877, những cây này hiện nay đã chết. Kế đó vào năm 1897, được sĩ Raoul lấy những hạt giống ở Java (giống cây xuất xứ từ hạt giống Wickham và Cross lấy cấp) đem về gieo trồng tại Ông Yệm (Bến Cát). Ta cũng kể tới một số đồn điền do Bác sĩ Yersin lấy giống ở Colombo (Sri Lanka) đem gieo trồng ở khoảnh đất của

-
1. Brésil (Bra-xin) (Nam Mỹ) là một nước sản xuất cao su rừng nhiều nhất ở Nam Mỹ; lúc bấy giờ giống cây cao su rừng (mọc ngẫu nhiên) ở đây là giống cây tốt nhất trong các loại.
 2. Ông J. B. Louis Pierre là nhà thực vật học Pháp – người thành lập Thảo Cầm viên Sài Gòn 1864–1865.

Viện Pasteur tại Suối Dầu (Nha Trang) năm 1899–1903. Từ đó các đồn điền khác được mở rộng như đồn điền Suzannah với hạt giống sản xuất tại Ông Yêm (1907), đồn điền Cexo tại Lộc Ninh (1912), đồn điền Michelin (1952), SIPH (1934) và rất nhiều đồn điền khác sau này.

Tại châu Phi, cây cao su *Hevea brasiliensis* được gieo trồng thành đồn điền lớn ở các xứ Libéria, Congo Belge, Nigéria, Cameroun, Côte d'Ivoire, những xứ thích hợp với cây cao su loại này. Tại Nam Mỹ và Trung Mỹ cũng có nhiều ý định lập dựng đồn điền, nhất là trong thế chiến thứ hai, dưới sự hỗ trợ của Hoa Kỳ, nhưng kết quả không vừa ý lắm. Tại Liên Xô trước đây cũng như các nước Mexico, Hoa Kỳ, và vùng phi nhiệt đới xoay qua canh tác qui mô giống cây cao su *Kok-saghyz*, *guayule* là những cây cho cao su nhưng khác với loại cây *Hevea brasiliensis* (sẽ đề cập tới đây).

Cây cao su là một cây công nghiệp rất quan trọng về mặt kinh tế nên các nước trên thế giới đua nhau tìm cách gieo trồng; nó còn có tính cách chiến lược như vào cuối thế chiến thứ hai, Nhật xâm lăng các nước vùng Đông Nam Á (nơi chiếm 90% diện tích trồng cao su trên thế giới lúc bấy giờ), để cho Đồng minh không có nguyên liệu và cho đến nay cao su vẫn còn là một loại nguyên liệu quan trọng dù cho các loại nhựa dẻo, cao su tổng hợp đang phát triển mạnh khắp thế giới.

B. TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN

Cao su thiên nhiên sinh ra từ một số loại thực vật có khả năng tạo ra latex. Chức năng này là điều kiện cần để có cao su, nhưng không hẳn tất cả những cây tiết ra mủ đều có chứa cao su.

Chức năng tạo ra latex trong các nhu mô thực vật biểu thị đặc tính qua sự hiện hữu của tế bào chuyên biệt gọi là tế bào latex, tiết ra một dịch gọi là latex. Tùy theo loại cây cao su, latex cũng có nhiều loại khác nhau: bản chất cấu tạo gồm dung dịch vô cơ và hữu cơ có chứa các tiểu cầu cao su ở dạng nhũ tương.

I. Hệ thống latex và latex cao su:

Latex có trong nhu mô cây, tạo từ những tế bào sống gồm những nguyên sinh chất, nhân và các thành phần hiện diện. Tế bào latex được một lớp nguyên sinh chất mỏng bao phủ, bao cả một không bào lớn là nơi mà nguyên sinh chất tiết ra latex. Tùy theo loại cây cao su, hệ thống latex được tạo từ tế bào cô lập hoặc từ mạch. Trong trường hợp thứ nhất như loại *Parthenium argentatum* (Guayule), tế bào latex nằm rải rác không tương thông với nhau trong cơ quan cây. Trong trường hợp sau, mạch latex được tạo bởi các tế bào có kích thước lớn trong nhu mô nhưng không tương giao với nhau hoặc từ mạng tế bào dài nằm nối tiếp có vách chung tự tiêu. Loại mạch latex thứ nhất thường có đa số ở loại cây cao su. Loại mạch thứ hai là loại mạch nhánh hoặc mạch tiếp hợp chỉ có ở giống *Hevea* và *Manihot* (thuộc họ *Euphorbiaceae*) và ở các cây thuộc họ *Composées* có hoa hình cánh lá (*Pissenlit*, *scorsonère*).

Dù là mạch thẳng hay mạch nhánh, các mạch đều định vị trong nhu mô thực vật, đặc biệt là trong vùng tạo lập libe vỏ. Các cơ quan khác của cây cũng đều có chứa latex.

Toàn bộ hệ thống latex đều kín, cần phải thực hiện rạch cạo để cho latex tiết chảy ra ngoài, công việc này được ta gọi là “cạo mủ” (hiện áp dụng tại nước ta).

Latex cao su là một chất lỏng phức hợp, có thành phần và tính chất khác biệt nhau tùy theo loại. Theo nguyên tắc, ta có thể nói đó là một trạng thái nhũ tương của các hạt tử cao su hay thể giao trạng trong một serum lỏng.

Tùy theo trường hợp, latex cao su có chứa:

– Ở dạng dung dịch: nước, các muối khoáng, acid, các muối hữu cơ, glucid, hợp chất phenolic, alcaloid ở trạng thái tự do hay trạng thái dung dịch muối;

– Ở dạng dung dịch giả: các protein, phytosterol, chất màu, tannin, enzyme;

– Ở dạng nhũ tương: các amidon, lipid, tinh dầu, nhựa, sáp, polyterpenic.

Cao su của những cây có mạch trong latex hiện hữu dưới dạng hạt nhỏ hình cầu, hình quả tạ hay hình trái lê. Những tiểu cầu cao su này được một lớp cực mỏng protein bao phủ bên ngoài, đảm bảo được độ ổn định cơ lý của latex (ta sẽ đề cập chi tiết ở chương sau). Cấu tạo của chúng được đa phân hóa ít hoặc nhiều là tùy theo loại, tuổi và cơ quan thực vật được khảo sát. Kích thước của chúng thay đổi từ 1/100 μm đến 3 μm (đường kính). Trong trường hợp của cây cao su *Hevea brasiliensis*, hàm lượng cao su trong latex thay đổi từ 50% đến 60% trong mạch tùy theo mùa và trạng thái sinh lý của cây. Latex thu qua lối “cạo mủ” có nồng độ thấp hơn từ 30% đến 40%. Những chất cấu tạo latex phi cao su của cây *Hevea brasiliensis* ở dạng dung dịch hay dạng nhũ tương chỉ chiếm 5% trong tổng trọng khối latex, nhưng chúng lại có ảnh hưởng tới cơ lý tính và hóa tính của cao su. Ngược lại, latex của đa số cây cao su khác có chứa nhiều chất khác với tỷ lệ lớn, đặc biệt là lipid và nhựa mà đôi khi ta cần phải loại bỏ để có thể dùng được (trường hợp của *Parthenium agentatum* hay guayule).

II. Sự tạo thành latex của cây cao su – chức năng sinh lý – sinh tổng hợp cao su

Nhiều thực nghiệm đã chứng minh latex và cao su trong latex là do nguyên sinh chất của tế bào latex tiết ra. Như vậy latex được tạo ra “tại chỗ” từ nước và muối khoáng do rễ hấp thụ, không phải từ quang tổng hợp của lá như nhiều tác giả nghĩ.

Có nhiều giả thuyết đề cập đến chức năng sinh lý của latex, nhưng đến nay chưa có một giả thuyết nào được thừa nhận. Sự thay đổi của thành phần latex không thể nào quan sát hết được, chức năng của chúng có thể khác nhau tùy theo loại. Trong những thuyết đưa ra, có thuyết cho latex chỉ là chất ngoại tiết,

hoặc là một nguồn chất tự dưỡng, hoặc thuyết cho rằng latex là chất luân chuyển tập trung dưỡng chất hoặc là chất bảo vệ chống tổn thương... Ở loại cây *Hevea brasiliensis*, nghiên cứu độ đậm đặc và thành phần cấu tạo latex theo đời sống thực vật người ta có khuynh hướng chứng minh latex là một chất lỏng mang tính động học tham dự vào hoạt tính sinh lý thực vật. Hệ thống latex được xem là một nơi mà cây dùng để trữ nước và nhiều chất khác, sẽ đem ra dùng vào những lúc hoạt động sinh lý mạnh nhất. Nhiều cuộc khảo sát thực nghiệm cũng đưa đến ý tưởng latex có thể được cây sử dụng về sau. Một cách tổng quát, người ta qui cho hệ thống mạch latex và latex một chức năng như là “máy điều tiết tác dụng biến thể” (*régulateur du métabolisme*). Cao su là một chất isoprene từ lâu người ta tin là do sự trùng phân isoprene C_5H_8 , phát xuất từ monosaccharid, giả thuyết này đã được loại bỏ. Các cuộc thí nghiệm của Bonner chứng minh cao su được tạo ra qua các phản ứng khử và ngưng tụ liên tiếp bắt đầu từ một hydrocacbon có 5 nguyên tử carbon, chuyển hóa chất của acid β -methylcrotonic. Acid này lại do sự hóa hợp của acid acetic và acetone (ta sẽ đề cập tiếp ở những chương sau).

C. PHÂN LOẠI CÂY CAO SU

Trong thiên nhiên có rất nhiều cây cao su thuộc nhiều loại thực vật khác nhau (chưa kể có loại cây cho ra chất tương tự cao su như cây gutta-percha và balata). Chúng thích hợp với khí hậu vùng nhiệt đới, đặc biệt là miền Bắc Nam Mỹ, Brésil, Trung Mỹ, châu Phi từ Maroc đến Madagasca, Sri Lanka, miền Nam Ấn, Việt Nam, Lào và Campuchia, Thái Lan, Malaysia và Indonesia.

Trong số những loại cây cao su, đặc biệt loại được ưa chuộng nhất là cây *Hevea brasiliensis*, cung cấp khoảng 95–97% cao su thiên nhiên trên thế giới.

Nói chung, cây cao su trên thế giới thuộc vào 5 họ thực vật sau: Euphorbiacéae, Moracéae, Apocynacéae, Asclépiadacéae và Composéae.

I. Cây cao su thuộc họ Euphorbiaceae:

Họ này gồm các giống cây chính là: Hevea, Manihot, Sapium và Euphorbia.

I.1. Hevea:

Giống Hevea tổng quát có 9 loại như Hevea brasiliensis, Hevea guianensis, Hevea benthamiana, Hevea spruceana, v.v... Tiêu biểu và quan trọng nhất là loại Hevea brasiliensis.

Hevea brasiliensis:

– *Đại cương:* Hevea brasiliensis là một loại cây cao su to lớn, cao từ 20 mét đến 40 mét, có nguồn gốc từ lưu vực sông Amazone và chi lưu (Nam Mỹ) ở trạng thái ngẫu sinh. Đa số cũng như hầu hết giống cây trồng hiện nay ở nước ta và các nước khác chính là cây cao su này (hột giống do Wickham và Cross lấy như đã nói).

Cũng như các loại khác thuộc giống Hevea, cây Hevea brasiliensis có hoa đơn tính, màu vàng, không cánh, hình chuông nhỏ, tập trung thành chùm. Lá dài từ 20cm đến 30cm, thuộc lá kép 3. Đây là cây đơn tính đồng chu (giống như cây bắp), có trái là một nang có 3 ngăn, mỗi ngăn chứa 1 hạt. Lúc chín, trái nổ phóng thích hạt; hạt tròn, dài từ 2 cm đến 3,5cm có màu nâu sậm; nhân hạt giàu chất béo (ta trích gọi là dầu hạt cao su), do đó hạt mất khả năng nảy chồi nhanh.

Qua chín loại thuộc giống Hevea, Hevea brasiliensis biểu thị đặc tính qua các hoa đực của nó. Gồm 10 bao phấn xếp thành 2 hàng dọc đều đặn (trên androphore); nó cũng có 36 nhiễm sắc thể như các loại Hevea khác. Mỗi năm nó thay lá một lần, thay hoàn toàn hoặc thay dần (ta gọi là mùa thay lá). Cách thức và thời kỳ thay có ảnh hưởng tới tính cảm thụ của cây, liên hệ tới vại bệnh lá. Hevea brasiliensis bén rễ cùng một lượt với rễ trụ và rễ ngang; rễ trụ có thể đi sâu xuống 5 m đến 6 m chỉ ngưng phát triển khi gặp lớp đất cứng hay lớp nước thường trực. Vỏ cây nhẵn và đều, gỗ thì mềm và giòn.

Hệ thống latex của cây cao su này thuộc loại mạch nhánh, do các tế bào dài tạo thành, nằm nổi và vách chung tự tiêu; đường kính mạch latex vào khoảng 20 μ m đến 50 μ m. Những mạch này nằm trong các mô mềm của cây, không thấy có trong mộc. Trong vỏ thân và nhánh, chúng hợp thành kiểu hình trụ hoặc kiểu “vỏ khoác” kết hợp. Các “vỏ khoác” của mạch latex tương giao với nhau và đặc biệt có nhiều trong kết cấu libe gần mô mới sinh hoặc nói chung ở các libe–mộc. Vỏ cây cao su này dày từ 8mm đến 18mm đối với những cây trưởng thành, gần ngoại biên có những tế bào rắn lại nhiều hay ít tùy theo tuổi. Sau khi cạo mủ, vỏ cây tái sinh lại dễ dàng.

Tại châu Mỹ, *Hevea brasiliensis* sinh trưởng tự nhiên thành rừng, nó thường bị bệnh cháy lá trầm trọng do loại *Dothidella ullei* gây ra, do đó việc phát triển đồn điền tại Mỹ gặp trở ngại lớn (mãi đến năm 1940, mới tìm được những giống cây kháng bệnh do quyết tâm của chính phủ các nước Nam và Trung Mỹ, dưới sự bảo trợ của Bộ Nông nghiệp Hoa Kỳ). Bệnh cháy lá hầu như không gặp tại các nước Viễn Đông.

Về phương diện sinh thái, nó chỉ thích hợp với khí hậu vùng xích đới hay nhiệt đới. Cây đòi hỏi nhiệt độ trung bình là 25°C, lượng mưa tối thiểu là 1.500mm mỗi năm và có thể chịu hạn được nhiều tháng trong mùa khô. Cây mềm và giòn, do đó có thể bị gãy khi gặp gió mạnh. Mặc dù cây cao su ít đòi hỏi chất lượng đất, nhưng nó thích hợp nhất với đất đai phì nhiêu, sâu, dễ thoát nước, hơi chua (pH từ 4 đến 4,5) và giàu mùn.

– *Năng suất*: Những đồn điền đầu tiên thành lập trồng với các giống tuyển chọn cho năng suất vào khoảng 300kg đến 400kg mỗi hecta hàng năm. Nhờ vào phương pháp cạo mủ hợp lý năng suất vượt lên 600kg đến 700kg/hecta/năm. Những đồn điền trồng với giống cải thiện, giống “seedling”⁽¹⁾ và nhất là giống tuyển

1. Cây trồng hạt: cho latex ít hơn cây tháp và sản xuất mủ hơn, nhưng khi cạo mủ vỏ cây dễ lành vết thương hơn.

nhân ghép năng suất thông thường đạt được từ 1 tấn đến 1,5 tấn cao su/hecta/năm. Việc sử dụng các cây giống mới có thể tăng năng suất vượt lên trên 2 tấn cao su khô/hecta/năm. Viện Khảo cứu Cao su Việt Nam cho biết đã trao đổi kỹ thuật về giống cây với nhiều Viện Khảo cứu Cao su Quốc tế và đã nhập được những giống mà năng suất ở vườn thí nghiệm của Viện đạt đến 3 tấn/hecta/năm⁽¹⁾.

Qua năng suất kể trên, ta thấy loại cao su này bỏ xa năng suất đạt được với những cây cao su khác (Ficus, Manihot, Puntomia, Guayule hay Kok-saghyz) năng suất của chúng chỉ vào khoảng vài kg cao su/hecta/năm.

1.2. Manihot:

Trong giống này loại tiêu biểu là Manihot glaziovii và Manihot dichotoma nhưng đáng kể nhất là loại Manihot glaziovii.

Manihot glaziovii:

Manihot glaziovii còn gọi là Ceara, đó là cây cao từ 6m đến 15m, lá màu xanh lục hơi xám, có nguồn gốc Trung và Nam Mỹ. Cây thích hợp với đất nghèo nhưng không chịu đựng được thời tiết thay đổi. Người ta tìm cách trồng tại châu Phi nhưng dự án này bỏ dở do năng suất đạt được thấp, do cạo mủ khó khăn và do latex dễ đông đặc.

Manihot glaziovii hay Ceara còn được khai thác ở trạng thái ngẫu sinh tại Brasil. Cao su của nó gọi là cao su Manicoba (hay cao su Ceara) chất lượng tầm thường, tính chịu lão hóa kém, hàm lượng nhựa chiếm tới 4% đến 5%, tro từ 0,2 – 0,3%, tốc độ lưu hóa nhanh, thuộc loại cao su mềm.

Việc cạo mủ theo phương pháp sơ khai bắt đầu từ cây được 2 đến 3 tuổi, thực hiện vào mùa khô. Trước hết, quét dọn sạch đất

1. Một cây cao su (*Hevea brasiliensis*) có kích thước lớn được xử lý thích hợp có thể chịu được trên 20 lần cạo mủ trong mùa thu hoạch, cung cấp tới 10 lít latex ứng với 3kg cao su khô.

ở gốc cây và thu gom lá lại, kể đến cạo mặt ngoài vỏ, rồi vạc vỏ. Latex chảy ra dày đặc, một phần dính trên cây, phần còn lại tụ trên lớp lá để tự khô trong vài ngày. Phương pháp sau này tiến bộ hơn, cây được cạo mũ kể từ 5 tuổi đến 6 tuổi, latex được xử lý xông khói.

1.3. Sapium:

Các cây cao su thuộc giống Sapium là những cây to chỉ sống ở miền Trung và Nam Mỹ. Ta có thể kể tới loại Sapium biglandulosum, Sapium tolimense Hort, Sapium verum Hemsley, Sapium utile Preuss, Sapium decipiens Preuss... Các giống cây này đều bị thoái hóa vì chúng kém chịu đựng cạo mũ.

Cao su của cây giống này được gọi là cao su caucho (caucho blanco, caucho virgin, caucho verde, caucho morado), columbia virgin (columpia scraps)...

1.4. Euphorbia:

Cây cao su thuộc giống Euphorbia có rất nhiều, chúng mọc ở những vùng thuộc khí hậu nhiệt đới cả vùng thuộc khí hậu ôn đới. Đây là những cây loại cỏ, bụi rậm hoặc xương rồng.

Tiêu biểu cho giống này là loại Euphorbia intisy có nguồn gốc ở Madagascar, đó là cây nhỏ khá giàu cao su, hiện đã tuyệt giống do con người khai thác triệt để.

Euphorbia resinifera là loại cây cao su có dạng xương rồng, sinh trưởng ở Maroc, latex của nó có nhiều nhựa, màu vàng hơi nâu, đục, có độc tính và khi nung nóng phát ra mùi hương nhang, bụi của nó gây hắt hơi vì kích thích màng nhầy mũi.

Euphorbia balsamifera hay salane là cây bụi rậm có nguồn gốc ở Soudan, khá giàu cao su.

Euphorbia tirucalli là loại cây cao su có rất nhiều ở vùng bán sa mạc Angola, cao su của nó được gọi là cao su khoai tây vì đầu tiên đưa tới Lisbon (Bồ Đào Nha) dưới dạng củ khoai tây, có màu vàng dơ tương tự như nhựa, không mùi, cứng và giòn, nung nóng mềm ra và chảy nếu nung nóng liên tục.

II. Cây cao su thuộc họ Moracéae:

Tổng quát họ này có cây cao su thuộc giống *Ficus* và *Castilloa*.

II.1. Ficus:

Giống *Ficus* có rất nhiều loại cây cao su nhưng người ta thường chỉ đề cập tới loại *Ficus elastica*.

Ficus elastica:

Ficus elastica hầu như thường mọc ngẫu sinh ở những vùng nhiệt đới, nhất là vùng Đông Nam Á. Đó là loại cây to (mọc ở rừng hoang) cao tới 60m, có rễ trên không gọi là rễ khí sinh (rambong) đôi khi cao tới 25m. Nó mọc riêng biệt hoặc mọc thành từng nhóm 5 cây. Lá hình bầu dục, dài, màu xanh sậm bóng bẩy. Trái thuộc loại trái đôi, nhỏ, màu xanh hơi vàng giống trái sung. Nó thích hợp ở những nơi có nhiều mưa, có mùa khô ngắn, do đó thường mọc trong rừng dưới chân núi, và sống được ở cao độ 1.600m.

Trước khi canh tác cây cao su *Hevea brasiliensis* người ta đã canh tác cây này ở Indonesia (đồn điền Assam, Java và Sumatra). Chất lượng cao su tốt, biểu thị đặc tính qua xu hướng dính như nhựa và có màu tươi đổi thành màu nâu nhanh chóng, nhưng cây cao su này lại cho năng suất thấp.

Những loại cây khác là *Ficus vogelii*, *Ficus rigo*, v.v... không đáng kể.

II.2. Castilloa:

Giống *Castilloa* có 8 loại cây cao su mà đặc sắc nhất là loại *Castilloa elastica*. Các cây cao su thuộc giống này đều có nguồn gốc tại Trung và Nam Mỹ.

Castilloa elastica:

Cây cao su *Castilloa elastica* là một loại cây ngẫu sinh trong rừng rậm Trung Mỹ và Nam Mỹ. Nó cao hơn 20m, có thân nhẵn màu vàng, đường kính thân đo được từ 60cm đến 120cm, gỗ lại không cứng và không khô lắm. Lá dài từ 15cm đến 20cm, màu

xanh tươi, bóng bẩy, có lông mặt dưới. Cây trổ hoa vào mùa khô. Trái chín sau 4 tháng đến 5 tháng, bề ngoài trái hình nón xẹp chứa các hạt dẹp hình bầu dục, lớn hơn đậu Hòa Lan. (Giống khi và vệt rất thích ăn hạt cây này).

Tùy theo vùng, cây cao su này có nhiều tên địa phương khác nhau: ở Nicaragua có tên là Hule, ở Mexico có tên là Ule (như đã đề cập ở mục lịch sử cao su) và Aquoquitl. Ở Ecuador có tên là Heve hay Jeve, ở Panama có tên Caucho.

Cao su thuộc cây *Castilloa elastica* gọi là cao su Caucho, những xứ có cây này như Nicaragua, Honduras, Mexico, Guatamala, Panama và Péru cũng ứng với dạng khối, tờ hay miếng nhỏ, kích thước không đồng đều, thường là màu đen, bề ngoài có tính dính như chất nhựa⁽¹⁾. Khai thác loại cây cao su này cũng theo lối “cạo mủ”.

III. Cây cao su thuộc họ Apocynacéae:

Đa số cây cao su thuộc họ Apocynacéae đều sinh trưởng ở Phi châu. Có nhiều loại đã cung cấp số lượng quan trọng trong Thế chiến thứ nhất và thứ hai.

Họ này cũng có những giống *Funtumia*, *Landolphia*, *Hancornia* *Dyera* là đáng kể.

III.1. Funtumia:

Trong số những loại cây cao su thuộc giống *Funtumia* đáng kể nhất là loại *Funtumia elastica*.

Cây cao su *Funtumia elastica* khác với những loại khác thuộc họ Apocynaceae ở điểm nó là một cây lớn ngẫu sinh ở rừng rậm A.O.F, Nigeria, A.E.F. và Congo.

Người Đức đã bỏ ý định trồng cây này tại Camerun, bởi nó kém chịu đựng cạo mủ, chỉ có thể cạo mủ mỗi năm từ 1 đến 2 lần.

1. Không phải cao su Caucho, chỉ dùng để chỉ riêng loại cao su ở Péru mà thôi.

Cao su của loại cây này có chất lượng tốt, người ta thường thực hiện đông đặc latex bằng nước sôi.

III.2. Landolphia:

Giống Landolphia có rất nhiều loại là cây cao su, trong đó có loại thuộc dây leo mọc ở rừng, như loại Landolphia owariensis hoặc sinh trưởng ở đồng cỏ lớn, như Landolphia heudelotii. Cũng có loại thuộc dây leo nhưng có thân ở dưới đất, như giống Carbodinus, Clitandra (cao su của giống này gọi là cao su cỏ hay rễ).

Những cây cao su thuộc loại dây leo, theo Wildemann và Gentil, cho cao su dùng được là Landolphia owariensis, Drogmansiana, Gentilii, Khanii, cả đến Clitandra arnoldiana và Clitandra nzunde.

Cao su của giống cây Landolphia gồm một số loại: cao su Accra (chiết rút từ Landolphia florida) có ở Côte d'Or (Bờ biển Vàng) Phi châu, chất lượng tốt, cao su Angola, cao su Benguela, Gabon, Gambie, Kassai, Liberia, Madagascar,...

III.3. Hancornia:

Trong các cây cao su thuộc giống Hancornia, đáng kể nhất là Hancornia speciosa.

Hancornia speciosa là một cây cao su nhỏ cao khoảng 7m, có trái tương tự trái ô mai ăn được, ngẫu sinh ở Brésil. Latex cây này có màu hơi đỏ, được đông đặc hóa thường là với phèn chua. Cao su của nó được gọi là cao su Mangabeira, trên thị trường dạng mặt ngoài là màu nâu đỏ cắt ra có màu hồng tươi (sản xuất chủ yếu tại tỉnh Bahia và Pernambuco).

III.4. Dyera:

Trong giống Dyera, loại cây cao su đáng kể là Dyera costulana có nguồn gốc tại Malaysia, nó thuộc loại cây to cho cao su nhựa gọi là “Jelutong”.

IV. Cây cao su thuộc họ Asclépiadacéae:

Họ này rất gần với những họ trước nhưng nhiều loại lại không có lợi ích về sản xuất cao su.

Trong các cây cao su thuộc họ này, có loại thuộc giống *Asclépias* (như *Asclépias siriaca*, nguồn gốc Canada) sống được ở vùng ôn đới mà người ta đã tìm cách khai thác trong thế chiến thứ hai. Loài *Cryptostegia grandiflora* cũng được mưu định khai thác lúc ấy tại Haiti.

V. Cây cao su thuộc họ Composées:

Họ *Composées* gồm có một số cây cao su nhưng có lợi hơn cả là loại *kok-saghyz* và *guayule*, những cây khác chỉ có ý nghĩa lịch sử mà thôi như các giống: *Scorzonera*, *Chondrilla*, *Solidago*, *Chrysothamnus* mà người ta định khai thác vào thế chiến thứ hai.

Trong số các loại cây cao su thuộc họ *Composées* như *Taraxacum Kok-saghyz*, *Taraxacum megalorhizon* (*Krim-saghyz*), *Parthenium argentatum* (*guayule*) và *Scorzonera tau-saghyz* sống được ở vùng ôn đới, cây cho cao su là *kok-saghyz* và *Guayule*, là hai loại được khai thác nhiều nhất.

V.1. Kok-saghyz (Taraxacum kok-saghyz):

– *Đại cương:* *Kok-saghyz* là loại cây cao su có nguồn gốc ở cao nguyên Thiên Sơn vùng *Turkiztan* mà người khám phá đầu tiên là nhà thám hiểm Pháp G. Capus và được *Dahlsteudt* đề xướng tên gọi là *Taraxacum bicorné*. Vào năm 1930, nhà thực vật *Rodin* (Liên Xô cũ) tìm thấy loại cây này sau khi đã hoàn tất nhiệm vụ thám hiểm do Viện Thực vật Ứng dụng Leningrad phái cử với mục đích thống kê những cây ngẫu sinh tại Liên Xô để có thể giúp ích về kinh tế hay chiến lược. Từ đó ông *Rodin* đặt tên cây cao su này là *Kok-saghyz*, tên của bộ lạc vùng mà ông khám phá ra nó.

Trong các loại cây cao su tìm thấy ở Liên Xô cũ, cây *Kok-saghyz* là cây được tuyển chọn canh tác vì nó có hàm lượng cao su khá hơn hết, có thể cải thiện được và canh tác được ở độ cao (vùng lạnh).

Kok-saghyz là một cây rất giống cây Pissenlit thông thường, khác biệt ở điểm nó có lá nhỏ hơn và đài hoa ít lộ ra hơn. Nó có hạt nhỏ, dài và hạt có hình răng cưa (của lưỡi cưa) nhỏ. Kok-saghyz được tìm thấy ngẫu sinh ở đồng cỏ ẩm thấp. Mạch latex thuộc loại mạch nhánh, hiện hữu khắp toàn thể cây, đặc biệt là mạch latex này có nhiều trong libe thứ cấp của rễ. Lúc rễ phát triển đi sâu xuống đất, tế bào quanh mạch tự hư rữa chỉ còn lại cao su latex đông đặc, đó là sự thành lập một lớp bọc rễ và lớp cao su bao bọc này được gọi là “bao rễ cao su” (gant). Có thể nói phần rễ của Kok-saghyz mới là phần khai thác chủ yếu, do đó ta phải thu hoạch latex trước khi có sự thành lập “bao rễ cao su” này xảy ra.

Trong các nước nghiên cứu cải thiện hầu tăng kích thước và khối lượng rễ cũng như cải thiện sinh lý và canh tác cây Kok-saghyz, Liên Xô là nước nghiên cứu nhiều nhất. Những nước khác như Đức, Thụy Điển, Pháp, Mỹ, Canada, Úc, New Zealand cũng tìm cách canh tác.

– *Canh tác*: Cây cao su Kok-saghyz cần đất thịt giàu chất hữu cơ, gần trung tính, xốp và giữ nước. Đất không phù hợp với Kok-saghyz là đất sét, người ta đã trồng thử tại vùng Paris và thấy cây sống rất yếu trong thời gian đầu (đất sét xâm hại và cản trở sự phát triển của cây). Đất thích hợp cho cây nhất là vùng đất đen của Liên Xô. Kok-saghyz là loại cây hảo nước, chịu được mùa đông giá lạnh với điều kiện phải phòng chống tuyết. Công tác chuẩn bị đất phải thật kỹ để cây dễ sinh trưởng và tăng trưởng trong giai đoạn đầu. Có thể nói công việc chuẩn bị đất của cây Kok-saghyz giống với việc chuẩn bị đất cho cây củ cải đường: đất cày sâu, xới kỹ. Số hạt gieo là từ 3kg đến 5kg mỗi hecta; thường là gieo rất cạn (khoảng 5mm) hoặc lên dòng liếp hoặc gieo lỗ với mật độ từ 65.000 cây đến 90.000 cây/hecta. Ở vùng giá lạnh, nếu nhận xét thấy không nguy hại, ta có thể gieo trồng vào đầu mùa xuân. Công việc chăm sóc cây vốn là làm sạch cỏ và xới đất lại ngay khi cây khởi mọc. Công việc bón phân thường thực hiện

trước khi cây với phân lân và phân đạm loại rải để tăng hàm lượng cao su ở rễ (bón vừa phải).

Kok-saghyz được trồng mỗi năm một mùa hoặc hai năm một mùa. Trong trường hợp đầu người ta thu hoạch trễ, nhưng phải thu hoạch trước mùa đông lạnh giá. Trong trường hợp thứ hai người ta thu hoạch sau mùa xuân thứ hai, trước khi bao rễ cao su thành hình vì bao rễ này làm giảm lượng cao su đáng kể.

Ta thấy canh tác cây Kok-saghyz rất tinh tế và tốn kém. Dù có sử dụng cơ giới đi nữa cũng phải cần nhiều nhân công, cứ mỗi hecta ước khoảng cần 375 ngày công.

- *Xử lý rễ và chiết rút cao su*: Rễ cây Kok-saghyz sau khi thu lấy đem rửa sạch và sấy khô nếu ta không xử lý tức thì. Chúng được tán nghiền cùng với dung dịch xút để phân giải các mô rễ dễ dàng, sau đó đem rây lược để gạn bỏ bã thực vật. Tiếp đó, người ta đem tán nghiền lại thêm một lần nữa và tách lấy cao su bằng cách làm nổi cao su lên mặt. Cao su được ly tâm để loại nước ra, làm khô và cho thêm một vài chất chống lão hóa (hay kháng oxygen).

- *Năng suất*: Năng suất cây Kok-saghyz ở Nga được biết là vào khoảng 100kg, 400kg và 800kg cao su/hecta (ta chưa biết canh tác mỗi năm một mùa hay hai mùa). Trong khi đó tại Thụy Điển năng suất cho biết là thấp, 250kg cao su/hecta trong cuộc trồng thử.

- *Chất lượng cao su của cây Kok-saghyz*: Cao su của cây Kok-saghyz có thể sánh với cao su của cây *Hevea brasiliensis* euphorbiacéae, tuy ít nhựa hơn, nhưng cao su của cây Kok-saghyz thì mềm hơn.

V.2. Guayule (Parthenium argentatum):

- *Đại cương*: Cây cao su Guayule là một loại cây xấu xí có dạng như bụi, nguồn gốc tại Bắc Mexico, ngẫu sinh trên các cao nguyên sỏi đá cao tới 2.000m, do H. Lemcke khám phá trong cuộc

du hành tại Mêhicô năm 1898. Nhưng mãi đến thế kỷ 20 cây cao su này mới được canh tác tại Mỹ và phát triển rộng lớn tại hai tiểu bang California và Arizona sau khi áp dụng canh tác vào Viễn Đông năm 1922. Loại cây này cũng được nhập vào Liên Xô năm 1925 và hiện cũng còn canh tác tại Azerbaidjan.

Khác với những loại cây cao su khác, cây Guayule không có mạch latex: latex cao su ở trong các tế bào bài tiết cô lập, nằm rải đều trong mọi nhu mô cây. Do đó, cần chiết rút theo cách tán nghiền toàn bộ cây và phân tích lấy hydrocarbon cao su theo phương pháp cơ học hay hóa học.

Ở trạng thái ngẫu sinh, cây Guayule tăng trưởng chậm, phải mất nhiều năm cây mới phát triển đầy đủ.

Cây cao su Guayule là đối tượng của nhiều công tác khảo cứu có mục đích tìm cây giống cải thiện theo lối tuyển chọn và lai giống với các loại cây khác. Nếu thực hiện theo lối dẫn thủy nhập điền thì cần phải có cây giống khai thác được nhanh, nếu theo lối khô thì cần giống có hàm lượng cao su cao để bù vào tính phát triển chậm. Trong trường hợp đầu, các nhà kỹ thuật Salinas đã gây được giống lai giữa *Parthenium argentatum* và *Parthenium stramonium*, kết quả cho cây phát triển nhanh. Trong trường hợp thứ hai, họ đã cô lập được nhiều giống cây khác nhau từ các giống cây mọc hoang có nguồn gốc tại Mêhicô. Mục đích của công tác khảo cứu khác là luận về sự dinh dưỡng cây Guayule, bệnh tật, cách chiết rút cao su và chung quanh vấn đề sinh lý của cây này.

– *Canh tác*: Guayule là cây thích hợp với đất có đá vôi (có thể tan rã được) và dễ thoát nước. Đất sét dễ đều không thích hợp để canh tác cây này. Nó kém chịu đựng ở những vùng có nhiệt độ thấp, do đó không thể canh tác gieo trồng ở những vùng thuộc vùng cao. Theo lối canh tác khô, cây Guayule cần từ 250mm đến 300mm mưa mỗi năm, một phần cần vào lúc gieo hạt hoặc dời cây. (Ở châu Âu, vùng có thể trồng được cây này là khu vực Địa Trung Hải. Ở Mỹ, vùng trồng được là vùng thuộc tiểu bang California, Arizona, Nam Texas).

Có thể nói, hạt Guayule nảy chồi khó khăn, thường thì người ta xử lý gieo hạt tại chỗ hoặc tốt nhất là nhỏ cây ươm lên và dời trồng khi thấy mầm phát triển, công việc này đòi hỏi nhiều tháng do sự sinh trưởng chậm lúc đầu của cây. Công việc cấy được thực hiện bằng cơ giới tại châu Mỹ. Nói chung, cây được trồng thành hàng thẳng cánh, cách khoảng từ 50cm đến 60cm và từ 70cm đến 80cm. Nếu trồng cách khoảng từ 70cm đến 80cm số cây ước tính là từ 17.000 cây đến 29.000 cây/hecta. Công việc chăm sóc cây này vốn là làm sạch cỏ và phun thuốc diệt trùng (loại dầu hỏa).

Canh tác theo lối dẫn thủy, người ta thực hiện dẫn nước vào mùa khô, nhất là mùa thu và đông.

Công việc thu hoạch cây bắt đầu vào năm thứ hai, thứ ba hoặc đôi khi vào năm thứ năm.

– *Xử lý và chiết rút cao su*: Thường thì người ta hái nguyên cả cây, chặt thành khúc, và nghiền nát bằng máy tán bi. Cao su được tách ra bằng cách làm nổi lên mặt, thu lấy, sấy khô làm thành dạng khối, hoặc lá (tấm).

– *Năng suất*: Năng suất cây Guayule thường hay thay đổi và thay đổi tùy theo tuổi cây lúc thu hoạch và theo phương cách canh tác. Tính theo trọng khối thể cao su khô, cây được 7 tháng, hàm lượng cao su khoảng 2%; và khi cây được 4 năm hàm lượng cao su vào khoảng 12%. Theo lối dẫn nước vào ruộng có sử dụng giống mới, ta có thể thu được 1.000kg đến 1.800kg cao su/hecta với cây được từ 3 tuổi đến 5 tuổi. Canh tác khô, năng suất đạt được vào khoảng 1.500kg cao su/hecta trong cùng hạn tuổi.

– *Chất lượng cao su*: Cao su cây Guayule có hàm lượng nhựa vào khoảng 20%. Sau khi thải trừ nhựa bằng cách xử lý với aceton tốt nhất là furfural⁽¹⁾, cao su cây Guayule có tính chất vật

1. Furfural: C₅H₄O₂ còn gọi là furfuraldehyde, furfurol, furol, chế tạo từ ngũ cốc tẩm acid sulfuric. Đó là chất lỏng không màu, mùi thơm, hóa nâu và phân giải khi tiếp xúc không khí, tan trong nước, rượu (cồn), benzene, ether. Sôi ở 162°C, tỉ trọng d = 1,16.

lý và kỹ thuật khá giống với cao su của cây *Hevea brasiliensis*. Trong khi đó, cao su Guayule giúp ta giảm bớt được công sức nhồi cán hóa dẻo và cho sản phẩm lưu hóa chịu nhiệt nội cao hơn, nhưng công việc tinh khiết hóa của nó lại tốn kém hơn.

Tóm lại, tuy cây Guayule cho cao su không tinh khiết và khó chiết rút, nhưng nó có nhiều lợi ích như: có thể gieo trồng ở những vùng khí hậu ôn đới, có thể canh tác theo phương pháp cơ giới hoàn toàn; mặt khác ta có thể cải thiện giống để tăng năng suất.

D. KHAI THÁC CÂY CAO SU HEVEA BRASILIENSIS EUPHORBIACÉAE

I. Thu hoạch latex cao su:

Công việc thu hoạch latex mà ta thường gọi là “cạo mủ” là rạch cạo một đường trên vỏ thân cây nhằm cắt đứt các mạch latex để cho latex cao su tiết, chảy ra. Phương pháp thu hoạch này được áp dụng vào cây cao su *Hevea brasiliensis* vì latex của cây này có độ nhớt thấp và do cây có hệ thống latex thuộc loại mạch phân nhánh và tương giao với nhau. Cây cao su này lại có khả năng tái tạo latex nhanh chóng và có thể khai thác được suốt cả năm.

I.1. Phương pháp cạo mủ:

Trong quá khứ có nhiều phương pháp cạo mủ, nhưng rút kinh nghiệm từ việc người ta đã chứng minh rằng nếu cạo xiên từ trái sang phải thì sẽ cắt được nhiều mạch latex hơn, do đó năng suất sẽ tăng lên.

Một cách tổng quát, ngày nay người ta dùng các phương pháp cạo mủ như sau: Cạo theo đường xoắn ốc nửa chu vi thân cây (cạo nửa vòng) 1 – 2 ngày một lần, tức là mỗi năm cạo được 150 lần đến 160 lần; cạo xoắn ốc nguyên chu vi thân cây (cạo nguyên vòng) 3 – 4 ngày một lần tức là mỗi năm cạo khoảng 75 lần đến 90 lần; và cạo xoắn ốc hai nửa chu vi thân cây (cạo hai bán vòng) 4 ngày cạo một lần, tức là mỗi năm cũng cạo khoảng 75 lần đến 90 lần.

Phương pháp cạo thứ nhất thường được áp dụng cho những cây cao su trẻ, nhất là giống ghép. Phương pháp thứ hai còn gọi là phương pháp Socfin thường áp dụng cho cây trưởng thành. Trong các phương pháp cạo mũ thì phương pháp cạo theo đường xoắn nguyên vòng tiết kiệm được khoảng 30% công thợ so với phương pháp cạo bán xoắn hay nửa vòng.

Những cây xét thấy không chịu đựng được những đợt cạo mũ thông thường (cây khô héo vỏ hóa nâu) ta nên cạo mũ cách 3 ngày một lần áp dụng cạo theo phương pháp nửa vòng hoặc cạo 1/3 vòng 2 ngày một lần hoặc ngưng cạo mũ. Với những cây quá già, ta nên gia tăng số lần cạo với khoảng cách thời gian ngắn hơn vào những tháng cuối trước khi đốn cây trồng lại, cạo như thế cây sẽ mau chết.

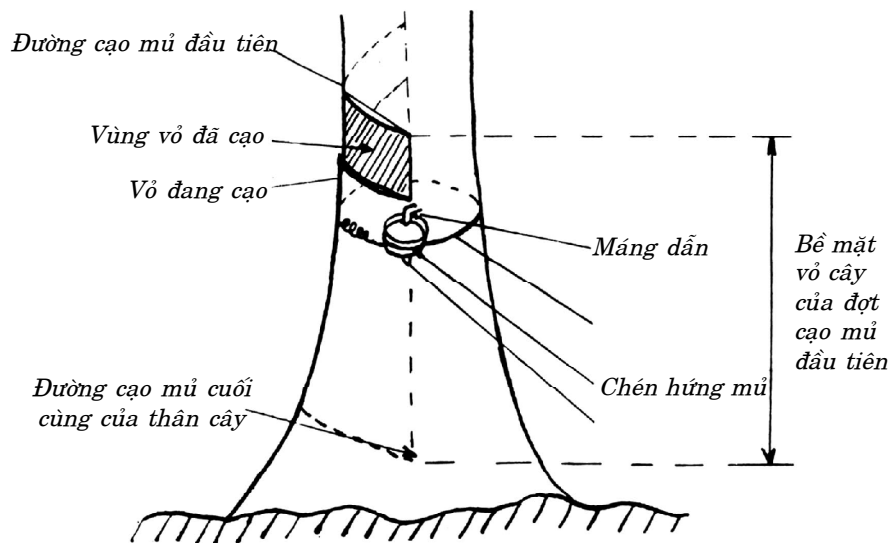
1.2. Thực hiện cạo mũ:

– Điều kiện và cách cạo mũ: Khi thấy vào khoảng 70% cây cao su tại đồn điền đạt chu vi khoảng 45cm, ta cạo vào vỏ thân cây cách mặt đất từ 1m đến 1,2m đó là trường hợp của cây gốc thấp; hoặc khi thấy khoảng 70% cây ghép đạt chu vi 50cm ta cạo cách mặt đất 1,5m. Nói chung, việc cạo mũ thực hiện khởi đầu từ năm thứ 6 hoặc thứ 7 tính từ lúc cây mới trồng, tức là khi cây được 6 tuổi hoặc 7 tuổi. Độ cao đường rạch cạo, chiều dài và độ dốc của đường rạch cạo đều được định theo chức năng, tuổi và bản chất của cây giống. Thường thường người ta cạo vỏ thân cây từ chiều cao 1m cách mặt đất, thực hiện rạch cạo một đường từ trái sang phải với độ dốc là 30° đối với đường nằm ngang theo một trong ba phương pháp đã kể; và dùng một khuôn mẫu để rạch.

– Lắp đặt dụng cụ ở cây cao su: Dụng cụ trang bị cho cây cao su gồm có một cái chén hay cái cốc không chân không quai, bằng đất tráng men hoặc thủy tinh dày, tức là loại chén bền và dễ lau chùi, chén này dùng để hứng latex (mủ nước) từ nơi rạch cạo chảy tiết ra; dụng cụ thứ hai là một cái giá sắt (thép dẻo) có đường kính đủ để nâng giữ chén hứng; thứ ba là một vòng sắt cột

vào thân cây giữ cái giá nâng chén và cuối cùng là một cái máng nhỏ bằng sắt mạ đặt dưới cuối đường rạch cạo để dẫn latex chảy vào chén hứng (xem hình 1).

Nếu không có chén bằng đất hay bằng thủy tinh, đôi khi người ta thay thế bằng chén nhôm nhưng loại chén này dễ bị biến dạng (méo mó), khó lau chùi sạch và có thể bị nóng lên (dẫn truyền, hấp thụ nhiệt) gây đông đặc latex trong chén hứng.



H1: Lấy mủ ở cây cao su

– Dụng cụ của công nhân cạo mủ: Dụng cụ của công nhân gồm có 1 con dao đặc biệt gọi là dao cạo mủ dùng để rạch cạo vỏ cây; một cái giỏ có nhiều ngăn chứa các loại cao su thứ phẩm thu lấy cùng một lúc cạo mủ như mủ dây, mủ chén, cao su dính đất, vỏ cây (mủ đất); một cái xô (thùng xách tay) bằng tôn có dung tích từ 20 lít đến 50 lít để chứa latex từ chén hứng đổ rót vào. Trong trường hợp thấy cần như trường hợp latex bị đông đặc nhanh lúc chưa thu lấy, công nhân cạo mủ cần được sắm thêm mỗi người một bình dung dịch ammoniac cầm tay.

– Bắt tay cạo mủ: Công tác cạo mủ thường được thực hiện bắt đầu vào buổi sáng sớm, đó là lúc tiết chảy latex ra nhiều nhất.

Mỗi công nhân cạo mủ thường được qui định số cây cạo; số cây này thay đổi tùy theo bản chất của cây giống, tuổi của cây, mật độ cây, phương pháp cạo mủ; tổng quát số cây qui định cho mỗi người là từ 400 cây đến 600 cây khi áp dụng cạo theo phương pháp nửa vòng; từ 250 cây đến 350 cây khi áp dụng phương pháp nguyên vòng và 225 cây đến 300 cây khi áp dụng theo phương pháp hai nửa vòng.

Công nhân cạo mủ bắt đầu rạch tách một vỏ cây mỏng từ 1mm đến 1,5mm để cho latex chảy ra. Như thế bề dày số vỏ cây cạo mỗi năm vào khoảng 20cm khi áp dụng cạo theo phương pháp nửa vòng (từ 150 lần đến 160 lần cạo mủ trong một năm) và vào khoảng 15cm khi áp dụng cạo đường nguyên vòng. Như thế vỏ cây dư sức tái lập trước khi ta cạo mủ vùng cạo mới (vỏ cây tái lập từ 6 năm đến 8 năm). Khi cạo rạch xuống tới gốc cây, người ta bắt đầu trở lại đường rạch cạo mới ở một độ cao nào đó.

– Thu latex: Với số cây qui định phải cạo cho mỗi công nhân, công việc cạo mủ kéo dài ước khoảng 4 giờ đôi khi hơn (sau khi cạo, latex chảy tiết ra vào khoảng từ 1 giờ đến 5 giờ). Khi tổ trưởng hoặc người giám thị cho biết, công nhân sẽ đi thu lấy latex từng chén hứng rót vào thùng xách tay, khởi từ cây cạo trước tiếp tục đến các cây sau, rồi mang đến nơi thu gom.

II. Sự cố – sự kích sản mủ:

II.1. Sự cố lúc thu hoạch:

Trong lúc thu hoạch latex, sự cố thường xảy ra nhất là latex bị đông đặc trong chén hứng mủ. Sự đông đặc thường xảy ra ở vài giống cây nào đó và nhất là ở những cây trẻ mới được cạo mủ (sự cố xảy ra tùy theo tuổi của cây). Để tránh bất lợi này, ta nên cho vào chén hứng hoặc thùng xách tay (cái xô) vài giọt chất chống đông đặc latex mà thường nhất là dung dịch ammoniac. Sự cố

đông đặc latex cũng xảy ra khi có những cơn mưa to vào buổi sáng cản trở công tác cạo mủ, nước mưa làm mềm vỏ cây, latex thừa dịp rỉ lan tràn ra ngoài đường rạch cạo; ngoài ra nước mưa chảy lên láng khắp thân cây hòa tan chất chát của vỏ, chảy vào chén hứng gây đông đặc latex.

Vài cây cao su lại có thời gian tiết latex kéo dài: sau khi lấy, mủ cao su vẫn chảy liên tục. Hiện tượng này dễ xảy ra, đặc biệt do mưa và phương pháp cạo mủ. Gặp trường hợp này, có thể giải quyết thu mủ cao su lần thứ hai vào buổi chiều; nhưng nếu không thực hiện, cũng sẽ có một tỷ lệ khá lớn cao su thứ phẩm (mủ chén) chế tạo crêpe, có giá trị thương mại thấp hơn những sản phẩm chế tạo từ sự đông đặc hóa mủ (có giá trị xuất khẩu).

II.2. Sự cố sinh lý:

Hiện tượng thường thấy nhất là ở những đường rạch cạo bị khô héo: cây không sản xuất latex nữa. Hiện tượng khác nữa là vỏ cây hóa nâu, có sự biến dạng ở vùng cạo và mủ bị đông đặc ở đường rạch cạo. Những sự cố này thường xảy ra do nhiều nguyên nhân khó biết hết hoặc nhận ra được. Ngoại trừ sự chịu đựng của vỏ cây ở chỗ cạo không đủ, hình như nguyên nhân là cây thiếu nguồn cung cấp dinh dưỡng, thiếu thành phần vô cơ hay hữu cơ.

Trường hợp cây khô héo và vỏ hóa nâu, cách chăm sóc đơn giản nhất là giảm số lần cạo mủ hoặc ngưng cạo hoàn toàn suốt một thời gian hoặc điều chỉnh khoảng tổ thiếu hụt gây ra sự cố này.

II.3. Sự kích sản mủ: (Kích hoạt cao su)

Ngoài sự cải thiện giống cây ra, con người còn muốn tăng năng suất tiết mủ lên cao, bằng cách áp dụng phương pháp tác động sinh lý vào cây cao su, tức là kích thích cây cho nhiều mủ.

Trước thế chiến thứ hai, người ta nhận thấy nếu cạo và đắp một loại dầu thảo mộc vào vỏ dưới đường cạo, sẽ có sự tăng cường tái lập vỏ, đưa tới tăng tiết ra mủ.

Ngày nay việc kích sản latex (mủ cao su) thực hiện phổ biến

nhất theo lối sử dụng hỗn hợp chất đấp thuộc dầu thảo mộc có chất kích hoạt như muối của acid 2,4-D (acid 2,4-dichlorophenoxy acetic) gần đây là ENTREN (acid 2-chloroethylphosphoric).

Mặt khác, những khảo sát về chức năng của vitamin và khoáng tố ở sự thành lập cao su của cây (Viện Nghiên cứu Cao su Việt Nam) đã chứng minh: nếu tiêm vào thân cây chất sulfate đồng⁽¹⁾, năng suất cũng thấy tăng lên.

Ở trường hợp đầu, người ta đấp vào vùng ứng với số vỏ cây tiêu thụ trong 3 tháng một hỗn hợp thuốc nước dẫn xuất từ chất kích thích 2,4-D hay 2,4,5-T. Trong trường hợp thứ hai, người ta khoan lỗ dưới đường cạo, nhét viên sulfate đồng vào.

Sự tăng năng suất mủ thường hay thay đổi, có thể năng suất bị lệ thuộc cả tình trạng canh tác (có thể chiếm tới 20% đến 30%). Những tiến hóa tham dự vào quá trình vẫn đang được tiếp tục nghiên cứu thêm.⁽²⁾

-
1. Sulfate đồng: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, có tên khác là Vitriol lam, couperose lam, Vitriol de Chypre. Tinh thể màu lam vị chát, làm sần và ăn da, tan trong nước (3 phần nước ở nhiệt độ thường), tan trong glycerine, không tan trong cồn. Sulfate đồng ngâm nước có màu lam, dễ khử nước bởi nhiệt; cho sulfate khan với nước màu trắng. Tỷ trọng vào khoảng 2,28.
 2. Viện Nghiên cứu Cao su Việt Nam công bố cho biết những thí nghiệm về chất kích hoạt mủ và Viện cùng Trường Đại Học Tổng Hợp TP/Hồ Chí Minh hợp tác, đã có kết quả khả quan.

PHẦN PHỤ LỤC

I. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP THU HOẠCH LATEX Ở CÁC CÂY CAO SU KHÁC

Tùy theo sự phát triển của cây cao su, bản chất, vị trí mạch latex và độ nhớt của latex mà người ta áp dụng phương pháp thu hoạch khác nhau: phương pháp thu hoạch trực tiếp và phương pháp thu hoạch theo lối cạo mủ.

Công việc thu hoạch trực tiếp thường chỉ áp dụng cho những cây cao su họ cỏ có cao su latex nằm trong các cơ quan dưới đất như giống *Carpodunus*, *Clitandra* và *Raphionacme* ở châu Phi. Công việc tiến hành vốn là hái nguyên cả cây, đem tán nghiền và chiếc rút cao su theo phương pháp cơ học hay hóa học. Phương pháp này đưa đến tuyệt giống cây.

Công việc thu hoạch theo lối cạo mủ thường được thực hiện ở những cây cao su có thân to và ở những dây leo to. Có nhiều phương pháp cạo mủ khác nhau đã hoặc đang áp dụng mà ta đề cập trong phương pháp cạo mủ cây cao su *Hevea brasiliensis* *euphorbiacéae*. Trong đó phương pháp sơ khai là rạch nhiều lần và rạch cạo sâu vào vỏ cây và đôi lúc còn chặt bỏ (như trường hợp của giống *Castilloa*). Hiện nay có một số qui định bắt buộc áp dụng cạo mủ với những đường rạch cạo dọc theo khoảng giữa để cây có thể cạo lại được.

Latex thu lấy, được làm đông đặc bằng nước sôi hoặc bằng nước ép trái cây chua hoặc bằng muối. Đôi khi người ta vắt chanh lên khía rạch cạo để thu được cao su dưới dạng sợi dây dài (mủ dây) rồi cuộn lại thành búp.

II. TRUNG TÂM CÔNG NGHIỆP CHÍNH VÀ CÁC VIỆN KHẢO CỨU KHOA HỌC CAO SU QUỐC TẾ

II.1. Trung tâm công nghiệp cao su: (các nước tư bản)

– Ở Hoa Kỳ trung tâm công nghiệp cao su quan trọng nhất tập trung tại tiểu bang Ohio. Những thành phố công nghiệp quan trọng khác là Boston, Detroit, Buffalo và vùng ngoại ô New York. Toàn bộ công nghiệp này tập trung ở khu Đông Bắc Hoa Kỳ, nhưng từ thế chiến thứ hai nhà máy sản xuất vật dụng cao su mọc lên rải rác khắp nước do nhu cầu sản xuất. Mỹ có 5 công ty cao su quan trọng nhất có thể kể là Goodyear Tire and Rubber, B.F. Goodrich, Firestone Tire and Rubber, United States Rubber và General Tire and Rubber. Riêng Goodyear Tire and Rubber ngoài cơ sở tại Akron ra còn có các nhà máy cao su ở Gadsden (Alabama), Jackson (Michigan), Lincoln (Nebraska), Los Angeles (California), New Bedford (Massachusetts), Topeka (Kansas), Windsor (Vermont). Cho đến nay công nghiệp cao su tại Mỹ qui tụ trong 6 nơi có thể kể: Akron, Boston, Newark... New York, Los Angeles, Detroit và Philadelphia–Camden.

– Ở Canada, công nghiệp cao su phát sinh muộn hơn, trung tâm chính là Toronto.

– Ở châu Âu, công nghiệp cao su của Anh Quốc là lâu đời nhất và quan trọng nhất, các cơ sở sản xuất cao su nằm rải rác khắp nước Anh và Scotland. Trung tâm quan trọng nhất của Anh Quốc là ở vùng ngoại ô Luân Đôn và tại Birmingham. Công ty cao su lớn nhất là công ty Dunlop có rất nhiều chi nhánh đặt ở nhiều nước đặc biệt là ở Mỹ, Đức và Pháp.

– Ở Tây Đức cũ có trên 200 nhà máy cao su mà hai nhà máy lớn nhất là Continental Gummi–Werke A.G ở Hanovre và Phoenix Gummi–Werke A.G ở Hambourg. Các thương cuộc khác lớn là Deutsche Dunlop Gummi–A.G ở Hanovre, Englebert ở Aix-la-Chapelle, Gummi Werke Fulda ở Fulda, Metzeler ở Munich và Pahlische Gummi und Asbestgesellschaft ở Dusseldorf. Những vùng có công nghiệp cao su phát triển là khu Rhéna-

westphalien, lưu vực sông Rhin và sông Main, Bavière và nhất là vùng phía Bắc.

– Ở Pháp, nhà máy cao su đầu tiên được thiết lập là ở Plaine Saint-Denis năm 1828 (do Rattier và Guibal lập). Năm 1895, Michelin lập ra công nghiệp vỏ xe ở Clermont-Ferrand (Công ty Michelin), cũng trong vùng Clermont-Ferrand còn có nhà máy Dunlop ở Montlucon. Trung tâm kỹ nghệ cao su quan trọng ở Pháp nằm tại Lyon, Bordeaux, Grenoble, Marseille,...

II.2. Các viện nghiên cứu khoa học cao su:

Hầu hết các nhà máy cao su trên thế giới đều có phòng thí nghiệm, một phần công việc của phòng thí nghiệm là dành vào việc khảo cứu. Có thể nói Hà Lan là nước đầu tiên khảo cứu cao su theo khoa học. Từ năm 1909, các chủ đồn điền đã lập ra một viện khảo cứu ở trường Cao đẳng kỹ thuật Delft và viện đã góp phần lớn cho kiến thức của chúng ta về thành phần và tính chất của cao su thiên nhiên. Chính phủ Hà Lan nhanh chóng thấy có lợi ích nên nó trở thành Viện Nhà nước Delft (Institut Gouvernemental de Delft).

Cùng một lúc, các chủ đồn điền cũng đã lập ra các Viện nghiên cứu ở Indonesia tại Buitenzorg (Java) và Medan (Sumatra). Những tiến bộ được thực thi tại đồn điền cao su là nhờ vào các cơ quan khảo sát này và chính những tiến bộ này đã khiến những chủ đồn điền cao su Anh lập ra các Viện Khảo cứu của họ tại Malaysia và Sri Lanka.

Tại Anh Quốc, Rubber Growers Association (Hiệp hội Cao su) trước tiên đã khuyến khích khảo cứu khoa học cao su bằng cách tài trợ cho nhiều phòng thí nghiệm đặc biệt hoặc thuộc trường đại học. Kế đó hiệp hội tiến tới việc thành lập các học viện chuyên nghiên cứu những gì liên quan tới đồn điền cao su và mở ra các vườn thử nghiệm: ở Dartonfield (Sri Lanka) là Rubber Research Scheme (khởi lập vào năm 1913 nhưng hoàn tất vào năm 1921); ở Kuala Lumpur (Malaysia) là Rubber Research Institute năm 1925. Ngoài ra các phòng thí nghiệm được lập ra ở

Viện Hoàng gia Luân Đôn (để liên kết với các học viện thuộc địa và để nghiên cứu các vấn đề ứng dụng).

Nhưng, đồng thời với việc qui định về sản xuất cao su, các chủ đồn điền cũng không muốn bỏ qua những điều hữu ích về khảo cứu khoa học mang đến. Bởi thế Ủy ban Lập quy Quốc tế (Comité Internationale de Réglementation) tiến tới việc lập dựng ra các học viện chỉ dành riêng cho việc khảo cứu khoa học cao su tại ba nước sản xuất lớn (1936) là:

- British Rubber Producers Research Association tại Anh (viết tắt là B.R.P.R.A.);

- Rubber Stichting tại Hà Lan;

- Institut Français du Caoutchouc tại Pháp (Viện Cao su Pháp).

B.R.P.R.A. đã thực hiện liên hợp mọi hoạt động khoa học và trực thuộc Rubber Growers Association.

Rubber Stichting đặt phòng thí nghiệm ở Delft gần Institut Gouvernemental.

Institut Français du Caoutchouc đặt tại Paris và từ năm 1940 phát triển thành Viện Khảo cứu Cao su Đông dương (nay là Viện Khảo cứu Cao su Việt Nam) có phòng thí nghiệm tại Lai Khê, trong khi đó một cơ quan khác cũng được lập ra ở Campuchia (S.A.R.C) có trạm thử nghiệm tại Tapao. Từ năm 1956, Institut Français du Caoutchouc cũng phát triển thành Viện Khảo cứu châu Phi lập tại Côte d'Ivoire ở Bimbresso gần thủ đô Abidjan.

Cũng phải đề cập tới sự hiện diện của Instituto Español del Caucho, lập ra vào năm 1955 tại Barcelone, đồng thời với sự hiện diện của nhiều Viện Nông nghiệp còn có các phân viện cao su quan trọng tại Congo Belge, ở Yangambi, Viện Quốc gia Nghiên cứu Nông nghiệp của Congo Belge; tại Brésil, Viện Nông nghiệp Norte gần Belem; tại Costa-Rica Viện Khoa học Nông nghiệp Liên Mỹ ở Turriablba.

Ở Hoa Kỳ, Văn phòng Cây Nông nghiệp của Bộ Nông nghiệp Hoa Kỳ cũng có những hoạt động khảo cứu cây cao su; văn phòng

này có một trạm thử nghiệm cây cao su *Hevea brasiliensis* ở Coconut Grove thuộc tiểu bang Florida và một trạm khác nghiên cứu cây cao su Guayule ở Salinas thuộc tiểu bang California.

Trong trường hợp của cao su nhân tạo, nỗ lực khảo cứu mạnh mẽ nhất trước các nước khác có thể nói là ở Liên Xô trước đây, Đức và Hoa Kỳ.

Chính tại Elberfeld–Barmen (Đức), các nhà hóa học của công ty Bayer đã nhắm vào các loại cao su Buna Năm 1939, Công ty Bayer lập phòng thí nghiệm ở Leverkusen đặt tên là Trung tâm Thí nghiệm Cao su, chính nơi đây đã thực hiện được những phát minh quan trọng về cao su nhân tạo; và cũng là nơi khám phá ra một loại sản phẩm tổng hợp gần đây nhất: cao su tổng hợp Vulkollan.

Liên Xô từ lâu đã hoạt động mạnh khảo cứu về cao su tổng hợp. Thời kỳ Cách mạng Tháng 10 thành công, năm 1918, Ủy viên Hội Kinh tế Tối cao đã triệu tập các chuyên gia và đề ra nhiệm vụ sản xuất cao su tổng hợp. Năm 1932 khởi công xây dựng hai nhà máy lớn, được xem như quốc gia chế tạo đầu tiên loại cao su này. Đồng thời họ cũng chú trọng tới việc tìm cây cho ra cao su mà khảo cứu nhiều nhất là cây cao su Kok–saghyz (KOK–CAPGIZ).

Hoa Kỳ, cơ quan nhà nước có chương trình khảo cứu rộng lớn là Reconstruction Finance. Có một số phòng thí nghiệm đáng chú ý, như PTN của công ty Du Pont de Nemours, khảo cứu cao su tổng hợp Neoprene và Hypalon; PTN của công ty Standard Oil Development khảo cứu cao su Butyl. Đồng thời Hoa Kỳ cũng có cơ quan khảo cứu cao su thiên nhiên (kể cả cao su tổng hợp) là Phân viện của “National Bureau of Standards” ở Washington.

Có thể nói với tính cách khoa học, mục đích của các viện nghiên cứu cao su là cải thiện về sản xuất và về tính chất của cao su thiên nhiên, nhất là phát triển ứng dụng. Hoạt động của những Viện Khảo cứu Cao su có sự phối hợp của hai Ủy hội Quốc tế là: International Rubber Research Board (Ủy ban Khảo cứu Cao su Quốc tế) và International Rubber Development Committee (Ủy ban Phát triển Cao su Quốc tế), tại Luân Đôn (Londres).

CHƯƠNG II

THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT LATEX

Latex là mủ cao su ở trạng thái phân tán nằm lỏng lơ trong dung dịch chứa nhiều chất vô cơ và hữu cơ.

Hiện nay ta biết được latex tạo ra trong hệ thống mạch latex độc lập với hệ thống mạch nhựa thông thường và chỉ biết ít về nguồn gốc sinh lý của nó. Các tác giả như Harries và Ditmar nghĩ rằng cao su là một chất sinh ra từ sự biến đổi của chất glucid mà đặc biệt là các pentosan. Những tác giả khác thì thấy có sự liên quan giữa đồng hóa cao su và sự tiêu thụ amidon dự trữ. Prokofiev kết luận qua cuộc khảo sát của ông là sự tổng hợp cao su xảy ra trong mạch latex phát xuất từ hydratecarbon, theo lược đồ như sau: monosaccharid-acetone-acetaldehyde-isoprene-cao su.

Sau này, từ những cuộc khảo cứu về cây cao su Guayule, J.Bonner đặt giả thiết là cao su thành lập theo kiểu tiến trình sau đây: acid acetic phản ứng với acetone sinh ra acid β -methylcrotonic, acid này tự ngưng tụ theo phản ứng khử cho ra chuỗi isoprene. Các khảo sát của Teas về cây cao su *Hevea brasiliensis* cũng đi tới xác minh chức năng đó của acid acetic.

A. THÀNH PHẦN LATEX

Ngoài hydrocarbon cao su ra, latex còn chứa nhiều chất cấu tạo bao giờ cũng có trong mọi tế bào sống. Đó là các protein, acid béo, dẫn xuất của acid béo, sterol, glucid, heterosid, enzyme, muối khoáng.

Hàm lượng những chất cấu tạo nên latex thay đổi tùy theo các điều kiện về khí hậu, hoạt tính sinh lý và hiện trạng sống của cây cao su. Các phân tích latex từ nhiều loại cây cao su khác nhau chỉ đưa ra những con số phỏng chừng về thành phần latex:

Cao su -----	chiếm từ 30 – 40%
Nước -----	52 – 70%
Protein -----	2 – 3%
Acid béo và dẫn xuất -----	1 – 2%
Glucid và heterosid -----	khoảng 1%
Khoáng chất -----	0,3 – 0,7%

Nhiều dạng cao su trên thị trường đều có chứa nhiều hoặc ít lượng chất cấu tạo latex phụ, hoặc có chứa những chất biến đổi của chúng và có thể chúng có tính liên hệ mật thiết với tính chất của cao su thô hay latex được bảo quản.

Về phương diện kỹ thuật, có thể nói trừ cao su ra ta không biết tường tận thành phần cấu tạo latex, nhưng ta biết được thành phần latex như thế nào và những thay đổi của chúng có ảnh hưởng gì tới tính chất cấu tạo của cao su và latex dùng trong công nghiệp chế biến sản phẩm cao su.

I. Cấu trúc thể giao trạng:

Tổng quát, latex được tạo bởi những phần tử cao su nằm lỏng lơ trong chất lỏng gọi là “serum” tương tự như serum của sữa.

Thường thường người ta thừa nhận tính phân tán ổn định có được là do các protein bị những phần tử cao su trong latex hút lấy, rồi do tính chất ion của protein ảnh hưởng đến các phần tử cao su một ion âm như trong trường hợp của đa số chất nhũ tương thiên nhiên. Ion cùng điện tích sẽ phát sinh lực đẩy giữa các hạt tử cao su (ion khác dấu sẽ hút lẫn nhau, các phần tử cao su hút dính vào nhau, gọi là sự đông đặc latex). Bản chất đích

thực của các protein này thì chưa rõ hoàn toàn, nhưng người ta biết được ngoài protein ra còn có lipidic và vài chất vô cơ.

Serum cũng có chứa một phần những chất hợp thành thể giao trạng, chủ yếu đó là protein và phospholipid và một phần là những hợp chất thành dung dịch thật như: muối khoáng, heterosid với 1-methylinositol hoặc quebrachitol và các amino acid, amine, với tỉ lệ thấp hơn.

– Tỉ lệ pha bị phân tán hay hàm lượng cao su khô:

Tỉ lệ pha bị phân tán hay tỉ lệ cao su trong latex thường được gọi là hàm lượng cao su khô (mà ở vài nước thường gọi là DRC_1)⁽¹⁾. Việc biểu thị “hàm lượng cao su khô” không được rõ ràng đầy đủ về các trị số muốn xác định và người ta phải thừa nhận hàm lượng cao su khô (DRC) là khối lượng chất khô trong 100g latex được đông đặc hóa và xử lý trong những điều kiện hợp tiêu chuẩn.

Tỉ lệ của các chất cấu tạo latex phi cao su vẫn còn lẫn lộn hydrocarbon cao su, mà nó còn thay đổi tùy theo cách chế tạo. Hàm lượng trong cao su của chúng được phân tích bằng phương pháp AFNOR. Trong cao su tờ xông khói thương mại chế tạo trong những điều kiện công nghiệp thông thường nhất là vào khoảng 5% đến 7%.

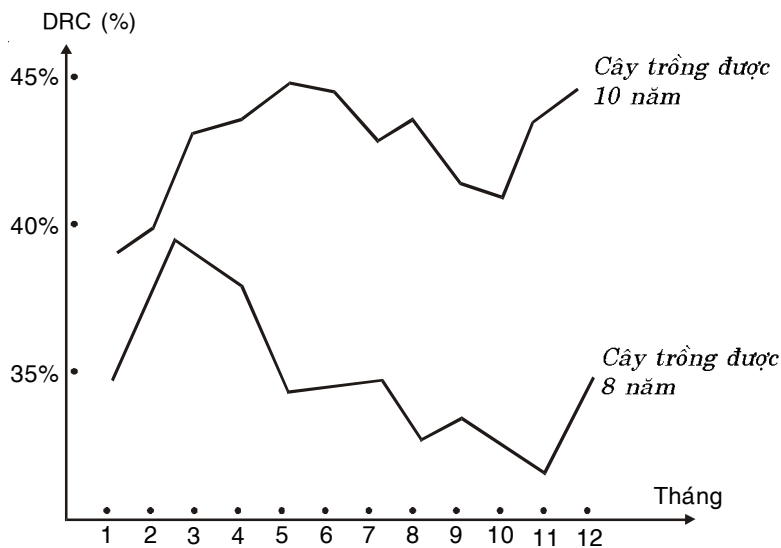
Nhiều kết quả xác định hàm lượng cao su khô đã giúp cho ta có kiến thức tốt về giới hạn của biến thiên và về các yếu tố xác định. Qua hàng ngàn cuộc phân tích của Viện Khảo cứu Cao su Đông Dương trước đây cho biết, hàm lượng cao su khô trong latex của cây cao su tiết ra cao nhất đạt tới 53% và thấp nhất là 18%, mọi yếu tố ảnh hưởng tới nồng độ latex sau khi latex chảy ra khỏi cây đương nhiên không kể. Những nguyên nhân chính

1. Chữ viết tắt của Anh từ những chữ Dry Rubber Content có nghĩa là Hàm lượng cao su khô. Có người hiểu lầm DRC là Densité Réel du Caoutchouc nên dịch là Tỉ trọng thật của cao su.

làm thay đổi hàm lượng cao su khô là tính di truyền của cây cao su, tuổi cây (cây trẻ cho số lượng latex cao nhưng hàm lượng cao su khô lại thấp, cây già ngược lại) và điều kiện sinh lý của cây. Trong các điều kiện sinh lý, hiện tượng về thay đổi mùa là đặc biệt quan trọng.

Nếu tất cả những điều kiện khác không đổi, thì đặc tính di truyền có thể nói lên được latex thuộc “clone” hay họ nào đó biểu thị đặc tính qua hàm lượng cao su trung bình hàng năm nói chung từ 25% đến 35% trong những năm cạo mủ đầu tiên và 35% đến 45% trong những năm khai thác cuối.

Trung bình, hàm lượng cao su khô của latex cây tăng lên đều đều từ năm này sang năm khác và tăng đến mức tối đa khi cây đã cạo mủ tới vùng cạo lần thứ ba. Về biến thiên hàm lượng cao su khô xảy ra trong năm, ta có thể xem đồ thị sau đây (đặc biệt thấy rõ ở Việt Nam nơi có hai mùa rõ rệt):



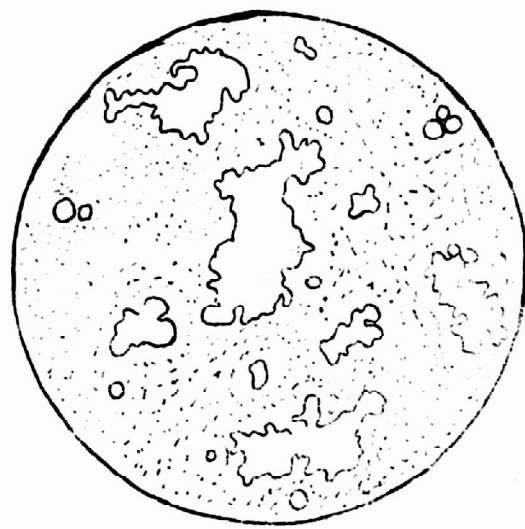
G.II.1. Thí dụ về sự biến thiên DRC theo mùa

Về điều kiện sinh lý của cây cao su, tổng quát người ta thấy hàm lượng cao su khô có xu hướng hạ thấp khi sự hấp thu và chuyển hóa các khoáng tố được dễ dàng (tình trạng xảy ra thuận). Nhưng nó cũng có xu hướng (trái ngược lại) hạ thấp khi chất hữu cơ dự trữ bồi vào vùng cao mũ (vùng vỏ cao) bị cản trở (tình trạng xảy ra nghịch). Hàm lượng cao su khô thấp nhất được nhận thấy khi quá trình tổng hợp giảm tới tối thiểu.

1.1. Lutoides:

Những khảo sát latex tiết ra từ cây cao su (qua kính hiển vi) đã chứng minh là các phần tử cao su không phải cấu tạo nên “pha” bị phân tán duy nhất của latex. Frey–Wyssling cho thấy rõ sự hiện diện của vài tiểu cầu thuộc về nhựa và có màu vàng, ngoài các phần tử cao su ra. Các tiểu cầu này hiện diện với số rất nhỏ, chúng có dạng hình cầu và nói chung to hơn các phần tử cao su. Chúng được gọi là các phần tử Frey–Wyssling.

Các nguyên nhân nhuộm màu vàng ít hoặc nhiều của latex đều có ý nghĩa, vì sự nhuộm màu này tự phản ánh sắc dạng của “crêpe pâle” hay crêpe trắng. Eaton và Fullerton đã tìm thấy màu vàng đó là do sự hiện hữu của sắc tố caroten. (Trong lĩnh vực này có các nhà khảo cứu khác là De Vries, Van Harpen, Altman và Kraay, Mc Colm). Một điểm đặc biệt quan trọng qua các công cuộc tìm cách phân tích các phần tử màu vàng của Frey–Wyssling ra, qua phép ly tâm, chứng minh được latex tươi với điều kiện không bị pha loãng hay tác dụng với ammoniac có chứa các phần tử ở trạng thái lơ lửng khác biệt với các phần tử cao su, hơi nặng hơn nước và qua ly tâm (2.000 vòng/phút) thu được dưới dạng khối giống như chất keo màu vàng nhiều hay ít, thường chiếm từ 20% đến 30% thể tích ban đầu của latex. Những phần tử này được gọi là “lutoides”. (Xem hình II-1) Điều chú ý là phần lutoides chỉ phân ly được qua phép ly tâm với điều kiện là latex không bị pha loãng hay cho ammoniac vào.



H.II.1: Dạng của lutoides ở latex tươi, dưới kính hiển vi, sau 2 giờ cạo mũ (phóng đại X 400).

Các lutoides ở trạng thái lỏng lơ lửng kết tụ dần khi latex được giữ trong vài giờ và dưới kính hiển vi, dạng của chúng thay đổi dần dần.

Phần vàng phân ly của phép ly tâm có chứa mọi lutoides và các phân tử của Frey–Wyssling tụ ở bề mặt dưới dạng một lớp mỏng có màu vàng tươi mà thể tích không quá 1% thể tích ban đầu của latex. Latex còn lại được gọi là phần trắng.

Lutoides thể hiện đặc tính qua hàm lượng nước rất cao, khoảng 75% đến 85%; và ngoài nước ra gồm có muối, protein và các chất tan trong acetone (có lẽ là phospholipid). Phần vàng phân ly qua phép ly tâm vẫn có chứa các phân tử cao su. Theo Haan–Homans và Van Gils, nguyên thủy lutoides không có chứa các hạt tử cao su, nhưng do xu hướng kết tụ mạnh nên nó bị kéo theo. Tỷ lệ cao su phần vàng là một tỷ lệ đáng chú ý (chiếm khoảng 30% chất khô).

J. Ruinen nghiên cứu lutoides và sự định vị của chúng trong các mô cây cao su *Hevea brasiliensis* qua kính hiển vi cho biết lutoides có thành phần rất phức tạp. Chúng hiện diện như

những thể nhất định trong nguyên sinh chất, dọc theo màng tế bào cũng như trong không bào và theo Ruinen, ông bác bỏ sự kiện nguyên sinh chất ở trong không bào cùng một lúc với các phần tử cao su. Nhưng, cũng có thể các phần tử cao su của “phần trắng” cấu tạo nên pha bị phân tán thông thường của dịch không bào, trong lúc các lutoides là những phần nguyên sinh chất cũng gồm có cao su theo cách thức thành lập như vậy.

Haan-Homans và Van Gils cho kết quả phân tích phần vàng và trắng qua bảng II.1 dưới đây:

BẢNG II.1
Hàm lượng các chất phi cao su của phần vàng và phần trắng

	TRÍCH KHÔ PHẦN VÀNG (lutoides)	TRÍCH KHÔ PHẦN TRẮNG (pha cao su bị phân tán)
- Tro ...	0,9 đến 1,1	4,0 đến 7,0
- Mg (mg MgO/g cao su)...	0,5 - 0,7	4,0 - 12,0
- P (mg P ₂ O ₅ /g cao su)...	2,0 - 4,2	16 - 28
- Đạm ...	0,4 - 0,5	1,2 - 2,0
- Trích ly với acetone...	2,3 - 2,9	4,3 - 7
- Chỉ số acid từ trích ly acetone...	180 - 250	500 - 850
- Trích ly nước...	1,0 - 2,0	10,0 - 20,0

Ta cần lưu ý tới các tỉ lệ lớn nhất của các chất cấu tạo không phải là cao su ở phần vàng. Bởi vì vài chất nào đó trong các chất cấu tạo này tham gia trực tiếp hoặc gián tiếp vào tính chất của các dạng cao su thương mại (phosphorus và magnesium ảnh hưởng tới tính ổn định của latex, hợp chất nitrogen ảnh hưởng tới đặc tính lưu hóa), ta có thể nghĩ rằng phần vàng, tức lutoides là một yếu tố của sự thay đổi. Sự khám phá các lutoides đã tạo nên một tiến bộ quan trọng cho việc nghiên cứu sự định vị của những chất phi cao su.

Phần vàng thì không bền lắm, và lại, khi phơi ra không khí,

nó tự nhuộm màu nhanh chóng. Sự nhuộm màu này là nhờ vào hoạt tính của các enzyme oxy hóa. Các enzyme này trong phần vàng tích cực hơn trong phần trắng.

Tính không bền của phần vàng giúp latex tươi chịu sự đông đặc hóa từng phần và như thế trong một thời gian đầu, thải trừ được đa số phần lutoides, kết quả là thải trừ sắc tố vàng. Phương pháp này được dùng nhiều nhất trong việc chế biến crêpe semelle, sản phẩm từ sự đông đặc latex, trắng nhiều hơn hết. Về phương diện kỹ thuật, những chất cấu tạo latex phi cao su, sản phẩm từ sự đông đặc thứ nhất thì rất giàu chất xúc tiến (accelerator) lưu hóa thiên nhiên, như ta đã thấy ở bảng II.1 kết quả phân tích. Hình như cao su của đoạn đầu cũng có nhiều chất chống lão (hay kháng oxygen) đặc biệt nhất liên hệ tới sự oxy hóa tác dụng bởi ánh nắng.

1.2. Phần tử cao su:

Nếu ta khảo sát một giọt latex loãng qua kính hiển vi ở buồng tối mờ, ta sẽ thấy có một số rất lớn tiểu cầu chuyển động brown. Về hình dạng của chúng, bên cạnh các phần tử có hình cầu, vài phần tử có dạng không đều (như hình quả lê), các quan sát này được áp dụng chủ yếu với những hạt tử to nhất. Vấn đề hình dạng của các phần tử cao su đã đưa tới nhiều cuộc tranh luận; theo Petch và Bobilioff là những người khảo sát trước hết, cho rằng các phần tử cao su hiện diện không phải là hình cầu. Nhưng Lucas dùng một kính hiển vi làm việc bằng tia tử ngoại để khảo sát cho biết hầu hết các phần tử cao su trong latex kể cả các phần tử rất nhỏ đều là hình cầu; nếu vài phần tử nào đó xuất hiện với dạng khác, đó là phần nhiều các phần tử hình cầu tự liên kết cho ra một phần tử mới có kích thước lớn hơn và có dạng không đều. Giả thuyết này hiện nay được công nhận.

Về cấu trúc của hạt tử cao su, từ công cuộc nghiên cứu của Hauser, có sử dụng máy vi thực nghiệm Zeiss, tác giả cho rằng hạt tử cao su cấu tạo gồm một vỏ cao su đặc bao bọc một cao su

lông và sánh, ở ngoài là một lớp protein do vỏ hấp thu. Vấn đề này đã bị Bloomfield bác bỏ. Từ kết quả của Bloomfield, ta nhận định được là không thể thừa nhận khối lông do Hauser quan sát, tạo từ hydrocarbon có phân tử khối thấp.

Vấn đề kích thước không đồng đều của phân tử cao su được tranh luận nhiều hơn vấn đề hình dạng. Dễ hiểu là, vì có một lượng chất cấu tạo latex (không phải là cao su) bị những hạt tử hút lấy, tức là nói đến bề mặt của những hạt này, tạo ra sự không đồng đều về kích thước. Nói khác đi, tỉ số chất cấu tạo latex phi cao su trên cao su cho những hạt tử nhỏ sẽ cao hơn cho những hạt tử lớn. Nếu một xử lý nào đó, có tác dụng phân ly thích hợp cho ra được hạt tử nhỏ nhất hay lớn nhất, sẽ thấy có những khác biệt ở thành phần cao su đã chế tạo, những khác biệt này sẽ phản ánh lên tính chất. Thấy rõ hơn cả là ở trường hợp cao su có xuất xứ từ sự đông đặc phân đoạn, hay cao su thu lấy từ serum thải ở quá trình ly tâm.

Theo dõi những thí nghiệm lần đầu qua kính hiển vi, trong nhiều năm người ta nhìn nhận hạt tử cao su ở latex có kích thước giữa 0,5 micron và 6 micron (đường kính) và số hạt lên tới 2×10^8 cho mỗi cm^3 latex. Về sau, với những phương pháp hoàn hảo hơn, người ta đã làm lộ rõ được một số lớn hạt tử nhỏ nhất. Theo Kemp, số hạt cao su ở 1g latex 40% là $7,4 \times 10^{12}$; Lucas làm việc với tia tử ngoại, nhận thấy 90% hạt tử cao su ở latex có đường kính dưới $0,5\mu\text{m}$.

Về sau này Hessels thay quá trình phân đoạn và phân tích như tương latex cây cao su *Hevea brasiliensis* bằng phương pháp kết tầng.

Theo những đường biểu diễn kết tầng mà Hessels lập ra, ta có thể tính toán thấy nếu 90% hạt tử cao su có đường kính dưới $0,5\mu\text{m}$, gần 3/4 cao su ở trong các hạt tử mà đường kính cao hơn con số này.

Có lẽ tỉ lệ những hạt tử có kích thước thay đổi khác nhau tùy thuộc vào nguồn gốc latex. Theo những điều đã biết từ lâu, latex cây trẻ, đa số là có hạt tử nhỏ. Tuy nhiên quan niệm này cần được xem xét lại, cần phải sử dụng phương pháp chính xác hơn, như phương pháp Hessels hay đơn giản hơn là phương pháp Cockbain mà ta sẽ đề cập.

Hessels nghiên cứu thành phần cao su từ mỗi đoạn. Ở bảng II.2 sau đây, giúp ta so sánh thành phần cao su kết quả từ sự đông đặc phân đoạn với thành phần cao su của latex khởi đầu.

BẢNG II.2
Thành phần cao su từ mỗi đoạn và từ latex khởi đầu

ĐOẠN	ĐẠM (%)	TRO (%)	CHIẾT RÚT VỚI NƯỚC	CHIẾT RÚT (+) VỚI ACETONE
1	0,04	0,06	0,5	2,2
2	-	-	-	-
3	0,17	0,08	0,7	3,7
4	-	-	-	-
5	0,44	0,10	1,7	6,1
6	-	-	-	-
7	0,74	0,17	3,3	8,9
8	-	-	-	-
9	1,46	0,38	12,0	12,9
Latex khởi đầu	0,30	0,10	1,5	4,5

+ Những số này hơi cao hơn những số ở latex thường bởi có tác dụng của oleate ammonium sử dụng như chất ổn định latex.

Sau hết, đối với bề mặt của 1g cao su, tỉ lệ chất cấu tạo latex phi cao su bị hấp thu thay đổi từ 1 ở đoạn 1 cho đến 7,3 ở đoạn 8 + 9, Hessels ghi chú những số liên quan tới những yếu tố hấp thu khác nhau này đều tương đương với những số ứng với tỉ số bề mặt ở đoạn 1 và 6, nhưng thấp hơn ở những đoạn 8 và 9.

Sau đó, Van den Tempel khảo sát qua kính hiển vi làm việc với tia tử ngoại và qua kính hiển vi điện tử, cho kích thước của các hạt tử và sự phân bố của chúng chính xác lại. Ông cũng như

Cockbain định kích thước trung bình của hạt tử cao su qua tác dụng của một chất tẩy và khảo sát sự phân bố của nó giữa pha nước và pha cao su.

Tính khác biệt của hạt tử cao su có thể không chỉ duy nhất về sự khác biệt kích thước, như M. Huret chứng minh từ quá trình siêu ly tâm latex. Công việc này nhằm vào latex đã được bảo quản nhưng chưa đậm đặc hóa và có sử dụng tới máy siêu ly tâm Huguenard, với bộ phận “bol” đạt tới vận tốc 100.000 vòng/phút.

Ở cùng điều kiện này, có những sự kiện xét thấy:

- Phép siêu ly tâm giúp ta thu được một serum không có cao su⁽¹⁾.
- Các hạt tử cao su tự phân ly dưới dạng thể nhão sệt hay sánh, nhưng không giống thể thu được từ sự đông đặc. Thể lênh, sánh này gồm hai phần phân biệt rõ: phần nặng nhất với tỉ trọng 0,926 có màu vàng, phần còn lại có tỉ trọng 0,907 là màu trắng. Trả về pha phân tán, hạt tử của phần vàng, đa số chỉ thấy được qua kính siêu hiển vi, trong lúc phần trắng gồm có những hạt tử to hơn. Cao su ở phần vàng chỉ gồm khoảng 3% tổng cao su.

Các phân tích 2 phần này đã làm rõ được sự khác biệt lần lượt về hàm lượng nước, protein, acetone và tro nhưng không có tỉ lệ nào chính xác. Phần vàng ứng với phần nặng nhất mà Hessels đã phân ly được, trong lúc phần trắng ứng với phần nhẹ nhất mà tác giả này đã đề xướng.

Ta cần nói thêm, có những thực nghiệm bằng phương pháp ly tâm với tốc độ cao mà Viện Khảo cứu Cao su Đông dương trước đây theo đuổi và các kết quả chưa công bố hình như là những phần tử phần vàng do M. Huret đề xướng là phát xuất từ lutoides mà Haan-Homans và Van Gils đã nói đến, các lutoides này như ta đã nói, bị hòa tan bởi tác dụng của ammoniac. Những

1. Sử dụng máy ly tâm thường hay máy ly tâm công nghiệp (chưa đạt tới máy ly tâm siêu tốc) để cô đặc hóa latex, serum thải ra bao giờ cũng còn lẫn một lượng cao su (làm cho serum cũng có màu trắng sữa).

điểm lưu ý này bác bỏ giả thuyết của các tác giả cho rằng lutoides chỉ có chứa cao su giữ lại tính chất cơ học, nhưng giúp ta hiểu rằng trong latex cùng lúc có các phần tử cao su có tính chất khác nhau. Chú ý là thành phần của phần vàng khá tương tự với thành phần của lutoides và chủ yếu phân biệt qua hàm lượng tro. Trước khi có tác dụng của ammoniac, các lutoides phối hợp với tỉ lệ lớn chất cấu tạo vô cơ nên có tỉ trọng hơi cao hơn tỉ trọng của latex; dưới tác dụng của ammoniac, thể này bị phân giải: nó tự kết tủa thành một phosphate ammoniac magnesium phức hợp cũng lôi kéo protein theo, và các phần tử giữ lại sắc tố vàng giàu protein và lipid. Khi thải trừ lutoides, ta thực sự không còn thấy phần màu theo như M. Huret.

II. Thành phần hóa học latex cây cao su (*Hevea brasiliensis*)

II.1. Hydrocarbon cao su:

Pha phân tán của latex chủ yếu gồm có gần 90% hydrocarbon cao su với công thức $(C_5H_8)_n$ mà ta sẽ đề cập chi tiết trong chương khác. Ở đây ta nói tới độ trùng hợp cao su.

Bloomfield đã thực hiện nghiên cứu quan trọng đi tới kết luận hydrocarbon cao su lúc nó chảy khỏi cây cao su là đã ở dưới dạng polymer (chất trùng phân). Những con số có được qua phép đo thẩm thấu cũng như đo độ nhớt đã chứng minh cao su của cây cao su *Hevea brasiliensis* thu lấy ở những điều kiện bình thường, gồm có hàng loạt polymer đồng chủng mà phân tử khối dài từ 50.000 đến 3×10^6 . Tổng quát, một tỉ lệ rất lớn (ít nhất là 60%) hydrocarbon có phân tử khối cao tới 1 đến 3×10^6 . Tùy theo nguồn gốc cây, có những biến thiên đáng chú ý về tỉ lệ hydrocarbon có phân tử khối cao và thấp; và người ta tìm thấy lượng hydrocarbon có phân tử khối thấp (nhỏ hơn 250.000) của cao su tương đối mềm thì lớn hơn lượng hydrocarbon có phân tử khối thấp của cao su cứng hơn.

II.2. Đạm:

Chủ yếu đó là protein hay những chất dẫn xuất từ quá trình dehydrate hóa enzyme. Một latex tươi có hàm lượng cao su khô là 40% thì đậm vào khoảng 2%, trong đó protein chiếm từ 1% đến 1,5%. Tỷ lệ này thay đổi theo thành phần bách phân của cao su trong latex.

Protein bình thường bám vào các hạt tử cao su toàn bộ giúp cho việc ổn định thể giao trạng, một phần bởi đặc tính điện tích được của chúng nhờ các nhóm $-COOH$ và nhóm $-NH_2$ tự do và một phần bởi tính “hydrophilie” của chúng.

Điểm đẳng điện của toàn bộ protein latex được định giữa 4,6 và 4,7. Xung quanh pH này, các hạt tử đều là điện trung hòa và độ ổn định của latex trở nên xuống thấp; chính sự kiện này đặt ra vấn đề đông đặc hóa latex bằng acid.

Protein có thể tách ra thành nhiều nhóm khác nhau ứng với tính hòa tan và điểm đẳng điện khác nhau. Từ năm 1927, Bishop cô lập được 3 phần phân biệt mà ông đặt tên là protein A, B và C. Midgley đã chứng minh toàn bộ các protein này ứng với công thức nguyên ($C_{10}H_{16}N_2O_3$) và qua quá trình dehydrate hóa ta có được 1 gam rất loãng amino acid. Theo Altman, các amino acid đều hiện hữu ngay từ lúc thu hoạch, không kể có mặt tiếp đó bởi sự dehydrated protein. Áp dụng kỹ thuật phân giải, Altman chứng minh rằng latex có chứa các chất đậm kiềm tự nhiên, hoặc bởi hiện tượng hư thối, như cholin, colamin, trigonellin và stachydrin.

Ngày nay người ta thừa nhận latex có chứa các hợp chất đậm như sau: arginin, acid aspartic, acid glutamic, alanin, cystin, cholin, colamin, glycin, histidin, hydroxyprolin, isoleucin, leucin, methionin, methylamin, ornithin, prolin, phenylalanin, stachydrin, tryptophan, tyrosin, trigonellin, turicin, valin.

Phần nhiều các hợp chất protein bình thường chúng bao quanh các hạt tử cao su trong latex tươi đã thu hoạch có thể loại trừ được qua nhiều quá trình xử lý khác nhau như:

- Latex pha loãng ra có sự hiện hữu của savon (như oleate potassium), kể đó đem ly tâm hoặc crême-hóa (phương pháp crémage), công việc này làm đi làm lại nhiều lần;
- Latex đem nung nóng có sự hiện diện của xút ăn da.
- Latex cho xử lý bởi enzyme như trypsin.

Nhưng trong các phương pháp kể trên chưa có phương pháp nào có thể loại trừ được hoàn toàn protein mà các hạt tử cao su giữ lại, luôn luôn còn sót lại ít nhất là 0,02% đến 0,03% protein, bởi lý do này mà người ta tin có các chức hóa học liên kết với cao su.

Từ năm 1920, ông O.de Vries đã quan sát những biến đổi lớn về kỹ thuật của cao su khi latex trải qua các xử lý như ủ latex. Ngày nay, hiển nhiên những xử lý này có hiệu quả sinh ra (từ các protein) các chất có phân tử khối nhỏ hơn, có chức năng của chất xúc tiến lưu hóa. Vào năm 1948, Altman đã làm sáng tỏ vấn đề bằng cách chứng minh các dẫn xuất protein, như cholin, colamin, trigonellin và stachydrin là những chất xúc tiến lưu hóa rất công hiệu. Ông cũng chứng minh phần lớn các amino acid có tác dụng như chất chống lão hay kháng oxygen cho cao su sống.

Ngoài chức năng ưu việt của protein về sự thay đổi các tính chất cao su được nghiên cứu sâu xa, chức năng của protein cũng được nghiên cứu qua việc thể hiện sự quan hệ mật thiết giữa hàm lượng nhóm $-NH_2$ của cao su (chỉ số NH_2) và “module”⁽¹⁾ lưu hóa.

Sau P. Compagnon và cùng thời kỳ là J.C.de Neef, G.E.Van Gils nghiên cứu về ảnh hưởng của điều kiện đông đặc hóa latex tới “module”, A.J. Kluyver và E.H. Houwink đã chứng minh là ta có thể có được một cao su đồng nhất hơn cả về tính chất lưu hóa

1. Module đây không phải là ứng suất đàn hồi Young mà là sức chịu kéo đứt ở một độ dãn dài nhất định của cao su lưu hóa. Còn được gọi là lực định dãn.

qua xử lý latex với vi khuẩn sống, nhằm phá hủy các chất xúc tiến lưu hóa tự nhiên.

Hàm lượng protein trung bình của latex có thể thay đổi lớn theo nhiều yếu tố như tuổi của cây cao su, mùa hay sự chuyển đổi trạng thái quân bình sinh lý của cây thiếu nguồn dinh dưỡng hay do cây bị cạo mủ với cường độ mạnh. Gần đây, người ta đã chứng minh là những điều kiện bảo quản và xử lý latex đều có thể làm thay đổi hàm lượng hợp chất đạm của latex và thay đổi phân tử khối protein hay cặn bã của chúng.

Như thế ta thấy và hiểu rằng các protein chứa ở trong latex có một tầm quan trọng cho quá trình chế biến cao su vì chúng khống chế một số tính chất tốt của cao su thô, ảnh hưởng tới khả năng lưu hóa, sự lão hóa của cao su sống, tính dẫn điện và sự nội phát nhiệt của cao su lưu hóa.

II.3. Lipid:

Trong latex, lipid và dẫn xuất của chúng chiếm vào khoảng 2%, ta có thể trích ly được bằng rượu hay acetone. Lipid thường bị hiểu lầm là chất nhựa (résines).

Từ năm 1924, Whitby đã chứng minh chất trích ly bằng acetone có chứa các chất đơn giản như acid oleic, acid linoleic, acid stearic và acid palmitic, đồng thời cũng có chứa các chất phức tạp hơn như các sterol (phytosterol) và các ester của sterol.

Eaton đã lập luận rằng sắc tố ảnh hưởng lên tiến trình nhuộm màu vàng là carotenoid.

Vào năm 1930, Rhodes và Bishop đã chứng minh ngoài các lipid đơn giản, việc xử lý latex cũng như cao su có thể trích ra được các hợp chất thuộc lipid như là chất phosphatid. Sau đó, các glycolipid, amino lipid và sulfolipid cũng được người ta trích ra.

R.H.Smith gần đây đã cho bảng phân tích phospholipid latex như sau:

- Lecithin có chứa chất đường khử oxygen hóa hợp ----- 51%
- Phosphatidat kim loại có chứa inositol hóa hợp
và chất đường khử oxygen ----- 10,5%
- Phosphatidyl ethanolamine ----- 3%
- Triglyceride ----- 20%
- Chất không savon hóa được ----- 15,5%

Ta chú ý là việc trích ly lipid bằng rượu hay acetone đã chứng minh được latex có chứa hàm lượng acid béo có phân tử khối thấp càng lớn bao nhiêu thì latex đó càng cũ hơn bấy nhiêu. Về sự phân bố của chúng, lipid và dẫn xuất của chúng chứa ở latex dưới ba hình thức khác nhau:

- Chủ yếu chúng cấu tạo nên các phân tử Frey-Wyssling;
- Chúng tham dự vào thành phần mặt trong của các phân tử cao su;
- Những phần có phân tử khối nhỏ hơn, như các acid béo bay hơi hay muối của chúng, đều tan hoàn toàn trong serum.

Các hợp chất lipid và dẫn xuất của chúng cũng là một yếu tố ảnh hưởng tới tính chất latex.

Tổng quát, những chất này là những chất hoạt động bề mặt và chúng có tham gia vào tính ổn định thể giao trạng của latex tươi và của latex đã ly tâm. Chẳng hạn như chỉ cần một lượng savon thấp nhất cũng đủ để ổn định tính chất cơ lý latex đã ly tâm.

Về lĩnh vực ổn định, phosphorus của phospholipid tham gia vào phản ứng với magnesium của latex sẽ sinh ra tác dụng đông đặc latex. Tỷ lệ Mg/P trong latex không thích hợp sẽ gây ra đông đặc latex không hợp lúc ở trên cây; mặt khác, ta sẽ thấy lại phosphorus dưới dạng phosphate ammonium-magnesium ở bộ phận “bol” của máy ly tâm.

Nếu dehydrate hóa phospholipid, sẽ thấy xuất hiện các protein kiềm như cholin và colamin, mà Altman đã chứng minh chức năng của chúng như là chất xúc tiến lưu hóa thiên nhiên.

Các acid béo bay hơi của latex tươi và nhất là các acid béo xuất hiện vào lúc tiến hành ly tâm latex, chúng tham gia vào các tính chất của latex đã ly tâm như:

- Chúng ảnh hưởng một phần về sự gia tăng chỉ số potasse;
- Chúng có tác dụng xấu tới tính ổn định cơ học, đối với các acid béo có phân tử khối lớn;
- Chúng tham gia trong quá trình hòa tan oxy kẽm mà nhà chế biến cho vào latex.

Hiện nay, người ta công nhận là sau khi hòa tan, muối kẽm phản ứng với savon của acid béo cho ra một savon kẽm không tan khi gia nhiệt, phản ứng này quyết định đến quá trình gel hóa. Có nhiều chuyên gia nghiên cứu tính hòa tan của oxy kẽm trong latex đã ly tâm, mà hình như Van den Tempel gần đây đã giải quyết vấn đề bằng cách làm rõ chức năng của pH và chức năng của tỉ số $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, tức là từ NH_3 tự do đến NH_3 bị muối hóa bởi các acid latex, chúng chủ yếu là những acid bay hơi.

II.4. Glucid:

Trong lúc protein và lipid đều ảnh hưởng tới tính chất của latex, thì glucid cấu tạo chủ yếu từ những chất tan được (tỉ lệ glucid chiếm từ 2 - 3% trong latex) lại không có quan hệ gì tới một tính chất nào của latex. Ngoài quebrachitol (1-methyl inositol) các glucid chính tìm thấy ở latex là:

- Dambonite: 1,2-dimethyl inositol;
- Dambose: inositol.

Những chất tan được trong nước chỉ lẫn trong cao su với một tỉ lệ rất nhỏ (cao su tờ xông khói hay mũ tờ có thể chứa khoảng từ 0,1% đến 0,2%). Tỉ lệ này có thể tăng lên trong vài trường hợp đặc biệt, nhất là cao su có được từ sự đông đặc serum loại ra từ

máy ly tâm. Như trường hợp này, cao su sẽ có độ hút ẩm rất cao và sẽ bị vi khuẩn và nấm mốc tấn công rất mạnh.

II.5. Khoáng:

Vào năm 1938, C.P. Flint đã cho bảng nguyên tố có trong một latex chưa đậm đặc hóa nhưng đã được tác dụng với ammoniac như sau: (những số này được tính % theo tổng số tro):

Na	K	Rb	Mg	Ca	Mn	Fe	Cu
0,96	96	0,72	0,36	0,43	0,02	1,7	0,07

Ta phải chú ý là latex đã cho ammoniac vào rồi sẽ có một ảnh hưởng rõ rệt tới hàm lượng của vài nguyên tố, nhất là với magnesium.

E.R. Baufile là người đã nghiên cứu toàn bộ ảnh hưởng của kim loại trong latex. Sau nhiều thí nghiệm phân tích latex tươi và nhiều loại latex khác nhau, ông cho kết quả chính xác hơn về các nguyên tố K, Mg, P, Ca, Cu, Fe, Mn, Rb như sau:

Kalium (K):

Kalium (potassium) là nguyên tố quan trọng nhất của latex. Nó có mặt đến 58% tổng số nguyên tố được nghiên cứu tới. Một lít latex chứa vào khoảng 1,7g K. Tỷ lệ K với pha serum luôn là hằng số (0,28mg cho mỗi 100g serum), trừ trường hợp cây cao su thiếu chất dinh dưỡng.

Tất cả mọi cây cao su được nghiên cứu đều thấy có hàm lượng kalium ở serum phù hợp với nhau, miễn là chúng ở tình trạng tốt. Kết quả là, hàm lượng kalium trong latex thay đổi theo chu kỳ thực vật cũng như theo tỷ lệ serum, tức là tỷ lệ nghịch với hàm lượng cao su của latex.

Magnesium (Mg):

Magnesium là nguyên tố chiếm tới 24% tổng số các nguyên tố được nghiên cứu. Một lít latex trung bình chứa vào khoảng 700mg. Hàm lượng magnesium của latex cây cao su có thể thay đổi dưới ảnh hưởng của phân kali và phân đồng bón cây.

Magnesium ảnh hưởng trực tiếp lên tính ổn định của latex tươi, kể cả latex đã ly tâm.

Phosphorus (P):

Phosphorus là nguyên tố chiếm tỉ lệ gần bằng tỉ lệ của magnesium, trung bình chiếm khoảng 17% tổng lượng khoáng. Một lít latex trung bình chứa vào khoảng 500mg phosphorus. Hàm lượng phosphorus có thể tăng lên đáng chú ý dưới hiệu quả của sự kích thích sản xuất latex hay bởi tác dụng của phân lân.

Điều ta cần lưu ý là tỉ số Mg/P của một latex phải là bằng 1 thì latex này mới có độ ổn định tốt.

Trong trường hợp ngược lại, latex sẽ thường bị đông đặc ở đường cạo rạch, ngăn chặn latex chảy tiết ra và đưa tới latex đã đậm đặc hóa có độ ổn định cơ học thấp, nếu thừa nhận là có thể ly tâm được.

M.W. Philpott và D.R. Westgarth đã chứng minh có tương quan nghịch giữa tính ổn định cơ lý và hàm lượng magnesium của latex đã ly tâm. Cretin cũng là người đã làm rõ tương quan nghịch giữa tính ổn định này và hàm lượng phosphorus. Điều này giải thích vì sao tỉ số Mg/P cần phải là 1, để dưới tác dụng của ammoniac cả hai nguyên tố này đều bị thải trừ cùng một lúc.

Calcium (Ca):

Trong latex, calcium chỉ hiện diện với nồng độ thấp, chiếm khoảng 1% tổng số các khoáng tố được xác định. Một lít latex trung bình chứa vào khoảng 30mg. Như vậy ta không cần nói tới chức năng đông đặc latex của nó.

Đồng (Cu):

Do chức năng sinh lý của nó, đồng là một nguyên tố quan trọng nhất của latex. Một lít latex trung bình chứa vào khoảng 1,7mg. Nó liên kết trực tiếp với pha serum. Lưu ý trong trường hợp của cây cao su có sinh lý quân bình tốt, tỉ số K/Cu ở pha serum latex luôn luôn là 1.000 là phù hợp.

Chức năng ái oxygen của đồng được biết là ảnh hưởng nhiều tới sự lão hóa của cao su hay latex đã ly tâm (ta sẽ đề cập tới rõ hơn ở chương oxy hóa và lão hóa cao su).

Sắt (Fe):

Tỉ lệ sắt trong latex thường không nhất định, nhưng trong mọi trường hợp, nó không bao giờ có quá 1mg cho mỗi lít latex.

Mangan (Mn):

Cũng như đồng, mangan cũng có ái lực với oxygen mạnh gây lão hóa cho cao su. Lượng mangan không bao giờ có quá 0,1mg cho mỗi gam chất trích khô.

Rubidium (Rb):

Rubidium là nguyên tố được Flint và Ramage tìm thấy trong latex. Beaufils cho biết là trong 1 lít latex có khoảng 70mg, đây là tỉ lệ tương đối lớn. Người ta hiện chưa biết rõ nguyên tố này có chức năng gì về sinh lý của cây cao su.

B. TÍNH CHẤT LATEX

I. Lý tính:

I.1. Tỷ trọng:

Tỷ trọng của latex được ước định là 0,97. Đó là kết quả từ tỷ trọng cao su là 0,92 và của serum là 1,02. Sở dĩ serum có tỷ trọng hơi cao hơn nước là do nó có chứa những chất hòa tan.

I.2. Độ nhớt:

Ta khó mà xác định được trị số tuyệt đối của độ nhớt. Độ nhớt latex thuộc các “clones” khác nhau nhưng có cùng hàm lượng cao su khô lại có thể có độ nhớt khác nhau. Những nguyên nhân thay đổi như sự kết hợp với ammoniac, kích thước trung bình của các phân tử cao su, hàm lượng các khoáng tố cũng đều có thể ảnh hưởng tới sự tương quan giữa độ nhớt và hàm lượng cao su.

Tổng quát, độ nhớt latex tươi có 35% cao su là từ 12–15

centipoises, của latex đã đậm đặc hóa là từ 40cp đến 120cp (độ nhớt của nước là 1cp).

Người ta đo độ nhớt của một latex bằng một dụng cụ gọi là nhớt kế (viscosimètre). Có hai loại nhớt kế, một loại áp dụng từ sự rơi của viên bi và loại trụ xoay tròn. Nhớt kế loại áp dụng sự rơi của viên bi vốn là do tốc độ rơi của một viên bi bằng thép trong 1 ống thủy tinh chứa đầy latex.

1.3. Sức căng mặt ngoài:

Sức căng mặt ngoài của một latex từ 30% đến 40% cao su là vào khoảng 38 dynes/cm² đến 40 dynes/cm², trong lúc sức căng mặt ngoài của nước nguyên chất là 73 dynes/cm².

Chính lipid và dẫn xuất lipid là tác nhân ảnh hưởng tới sức căng mặt ngoài latex, nhất là các savon acid béo.

1.4. pH:

Trị số pH của latex có ảnh hưởng quan trọng tới độ ổn định latex. Latex tươi vừa chảy khỏi cây cao su có pH bằng hoặc hơi thấp hơn 7. Để trong vài giờ pH sẽ hạ xuống gần 6 do hoạt tính của vi khuẩn và latex sẽ bị đông lại.

Từ năm 1922, người ta làm xuất hiện khí carbonic ở trong latex tươi. F.J. Paton và H.M. Collier chứng minh vào lúc cạo mủ, latex chứa 20 mEq anhydride carbonic cho mỗi lít serum; sau 6 giờ để yên, hàm lượng này tới 85 mEq.

Hiển nhiên khí carbonic tạo ra có tác động ít nhất là một phần về sự hạ thấp pH trong những giờ tồn trữ đầu tiên. Tuy nhiên, ta không thể qui sự hạ thấp pH này vào sự đông đặc ngẫu nhiên latex sinh ra vào những giờ cạo mủ. Van Gils đã chứng minh magnesium từ latex tạo với savon có ở các hạt tử cao su thành một savon không tan, và savon này có ảnh hưởng một phần lên sự đông đặc latex ngẫu sinh.

Ở các đồn điền cao su Việt Nam người ta thường nâng cao pH latex bằng cách thêm vào ammoniac để tránh latex bị đông đặc không hợp lúc, trước khi xử lý nó tại xưởng.

Ở Việt Nam, ammoniac là chất được dùng phổ biến nhất, chủ yếu nó có tác dụng như chất sát trùng và như chất kiềm làm cho latex không bị ảnh hưởng bởi điểm đẳng điện của nó. Và lại, ammoniac này không phải là không tác dụng tới những chất cấu tạo latex phi cao su; nó có xu hướng hòa tan phần vàng như Van Gils đã chứng minh và nó cũng gây ra sự hydracid hóa khởi đầu ở protein và lipid.

Trước đây người ta đo pH latex theo phương pháp so màu, nhưng hiện nay phương pháp này không được dùng tới do độ đục của latex không thể nào cho kết quả chính xác như ý muốn, mà người ta dùng tới phương pháp đo pH bằng điện cực thủy tinh (électrode de verre) để đo nhanh và dễ thấy hơn.

1.5. Tính dẫn điện:

Từ năm 1940, Van Gils là người đầu tiên đo độ dẫn điện của latex. Ông đã chứng minh độ dẫn điện của latex biến đổi nghịch theo hàm lượng cao su. Hiển nhiên chính serum là chất ảnh hưởng trực tiếp đến trị số của độ dẫn điện đặc biệt do các hợp chất ion hóa mà nó chứa.

Van Gils cũng cho thấy độ dẫn điện của một latex tươi được bảo quản với một lượng ammoniac cực thấp hoặc không có ammoniac sẽ tăng cực nhanh. Vào năm 1955, A.S. Cook và K.C. Sekar đã lập được sự tương quan giữa tính dẫn điện của latex tươi hay latex đã ly tâm và hàm lượng acid béo bay hơi của nó. Đặc biệt họ chứng minh sự bảo quản latex không hoàn toàn trước khi đem ly tâm là nguy hiểm, vì một phần acid béo bay hơi này (bởi sự hư thối) sẽ tự tạo trở lại ở latex đã ly tâm. Ngày nay con người đã biết rõ ảnh hưởng xấu các acid béo bay hơi tới độ ổn định cơ lý và tới chỉ số potassium của latex đã ly tâm.

II. Tính chất sinh hóa:

II.1. Enzyme:

Haan- Homans cho biết trong latex tươi có các enzyme như

catalase, tyrosinase, oxydase và peroxydase. Ngoài trừ catalase ra, các enzyme khác đều có chất kiềm hãm đi kèm.

Haan-Homans cũng nói rõ sự hiện diện của một esterase trong latex và Smith chứng minh một enzyme khác có thể giải phóng cholin từ các lecithin của latex ở trong vài điều kiện nào đó.

Cretin lập luận một hệ thống oxy hóa – khử của latex tươi hay latex đã ly tâm chịu sự lệ thuộc của các enzyme có nhóm – SH. Ông chứng minh latex tươi ngay từ lúc chảy ra khỏi cây cao su là đã có một thế oxy hóa – khử dương vào khoảng + 150mV và sau vài giờ thu hoạch nó trở thành âm (– 100mV). Theo tài liệu của Viện Khảo cứu Cao su Đông dương trước đây công bố thì những chất được xem như là chất kiềm hãm hệ thống enzyme cho vào latex sau khi ly tâm, khả dĩ thay đổi được sự biến đổi của latex này, trong lúc những chất khử khác như chlorine hydrate hydroxylamine và pyrogallol thì kiềm hãm biến thiên của độ ổn định cơ lý và có xu hướng nâng chỉ số potassium lên cao.

Cùng ý tưởng phù hợp với các công việc làm của Collier, tác giả này lưu tâm tới ảnh hưởng của không khí trong sự biến đổi của latex đã ly tâm. Ta có thể tóm tắt là sự tồn trữ latex ở nơi có không khí sẽ có xu hướng phụ trợ sự xuất hiện của các acid béo có phân tử khối lớn, trực tiếp về việc cải thiện độ ổn định cơ lý, trong lúc sự tiến hóa ở nơi yếm khí đưa tới xuất hiện chủ yếu là các acid béo có phân tử khối nhỏ làm cho chỉ số potassium nâng cao và làm cho trị số của độ ổn định cơ lý thấp đi.

Các enzyme oxydase và peroxydase hiện diện trong latex xúc tác tác dụng của oxygen và peroxide tới những chất cấu tạo latex. Hậu quả là sau khi latex đông đặc, cao su có màu hơi xám hoặc hơi nâu. Bởi thế người ta thường cho bisulfite vào latex trong việc chế tạo crêpe nhạt trắng. Ta cũng cần biết tốc độ hấp thụ oxygen của latex tùy thuộc khá nhiều vào pH của nó; các latex được bảo quản với chất kiềm mà pH gần 10 đều khá nhạy với oxygen khí trời.

Các enzyme proteolytic có thể sẵn có ở cây cao su nhưng cũng có thể do từ vi khuẩn xâm nhập trong lúc cạo mủ hoặc sau khi cạo mủ. Sự hư thối protein bởi các enzyme này cũng có thể là nguồn gốc đông đặc latex ngẫu sinh.

Latex tươi để ngoài trời, trong vài giờ nó sẽ bị đông đặc tự nhiên (cơ chế đông đặc sẽ được đề cập ở phần *tính chất thể giao trạng*), đó là do các enzyme sẵn có trong latex, trước khi chảy tiết khỏi cây mà ta thường gọi là enzyme coagulase.

II.2. Vi khuẩn:

Chắc chắn vi khuẩn có chức năng trong sự đông đặc latex ngẫu sinh, do các enzyme mà chúng tiết ra hoặc do chúng trực tiếp tác dụng làm hạ thấp pH latex.

Trong latex, người ta tìm thấy rất nhiều loại vi khuẩn (ít nhất là 27 loại), có loại tác dụng vào glucid, loại thì tác dụng gây hư thối protein. Ở nơi yếm khí, loại vi khuẩn tác dụng vào glucid sẽ gây lên men thành acid acetic, acid lactic, acid butyric và carbonic gây đông đặc latex, quebrachitol cũng có thể lên men do loại vi khuẩn này. Ở nơi có không khí trời, các vi khuẩn tác dụng vào protein (vi khuẩn proteolytic), hoạt động và tạo ra một chất phân tiết màu vàng trên mặt latex.

Để chống lại tác dụng đông đặc hóa latex của vi khuẩn và enzyme, ta cho vào latex chất sát khuẩn mà ta sẽ đề cập ở phần tới.

III. Tính chất thể giao trạng:

III.1. Pha phân tán: serum

Serum của latex có thể tách khỏi cao su hoàn toàn qua máy siêu ly tâm, hoặc qua phép lượ cực mịn. Trong serum, hàm lượng thể khô chiếm từ 8% đến 10%. Nó cho hiệu ứng Tyndall mãnh liệt nhờ chứa nhiều chất hữu cơ hợp thành dung dịch thể giao trạng. Như vậy serum của latex là một dị chất, nhưng nó ứng với độ phân tán mạnh nhiều hơn độ phân tán của các hạt tử cao su; và theo thói quen người ta xem nó như là một pha phân tán duy nhất.

III.2. Pha bị phân tán: hạt tử cao su

Vấn đề kích thước của các phần tử cao su không đồng nhất đã được đề cập ở phần thành phần latex và biết rằng khoảng 90% hạt tử cao su có đường kính nhỏ hơn $0,5\mu\text{m}$.

Schoon và Van der Bie đã nghiên cứu các hạt tử cao su của một latex đã được xử lý với hơi bromine, qua kính hiển vi điện tử, chứng minh kích thước của chúng thường là một bội số của kích thước đơn vị khoảng $60\mu\text{m}$. Các hạt tử latex có chuyển động brown, đó là đặc tính của trạng thái lỏng lơ lửng giao trạng. Qua phép hoạt ảnh, người ta chứng minh vận tốc di chuyển trung bình của các hạt tử cao su, ở cây cao su latex chưa bị biến đổi bởi tác dụng của các chất phản ứng hóa học là vào khoảng $12\mu\text{m}/\text{giây}$ (gần $1\text{mm}/\text{phút}$). Tốc độ di chuyển cao nhất được quan sát thấy là với latex thường. Qua tác dụng của chất kiềm hãm, tốc độ này bị giảm đi; trong lúc với cùng một tỉ lệ acid, trị số vận tốc hầu như là triệt tiêu.

Chuyển động brown cũng có thể bị giảm rất nhiều, cả đến mức có thể bị triệt tiêu, bởi sự gia tăng độ nhớt latex (chẳng hạn như thêm vào gelatin hay glycerin).

Hạt tử cao su trong latex không chỉ chuyển động brown không thôi, mà chúng còn chuyển động crémage⁽¹⁾. Hiện tượng xảy ra là các phần tử cao su có xu hướng nổi lên mặt chất lỏng do chúng nhẹ hơn. Sự chuyển động này có thể nói là cực chậm; nếu ta áp

dụng định luật Stokes⁽²⁾
$$v = \frac{2g(d-d')r^2}{9\eta}$$
 vào các hạt tử latex có

bán kính $1\mu\text{m}$ (trị số bán kính này cao hơn thực tế nhiều), với latex có độ nhớt là 2 centipoises ta sẽ thấy các phần tử cao su la-

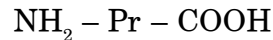
1. Crémage: tạm gọi là crème-hóa, hay kem hóa. Phương pháp kem hóa cũng là một trong các phương pháp đậm đặc hóa latex tươi.

2. Trong công thức này: v là vận tốc kem hóa, η là độ nhớt chất lỏng, d là tỉ trọng của serum, d' là tỉ trọng của hạt tử cao su, r là bán kính hạt tử cao su và g là gia tốc trọng trường.

tex phải mất tới 1 tháng để tự nổi lên được 1cm. Chính định luật Stokes này giúp tiên liệu mọi nguyên nhân tại sao làm giảm độ nhớt hay làm tăng độ lớn của các phân tử cao su để giúp vận tốc nổi của chúng nhanh hơn (theo định luật này, độ nhớt tỉ lệ nghịch và độ lớn của hạt tử tỉ lệ thuận với vận tốc nổi).

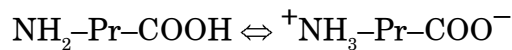
Trường hợp của những chất ta gọi là “crème – hóa” để lại bên dưới một lớp serum, (xả nước serum ra ta sẽ còn lại một latex đậm đặc), chúng làm tăng độ nhớt latex nhưng chính chúng cũng gây cho các hạt tử tụ nhóm lại, như thể đường kính của các phân tử được xem như tăng lên và ảnh hưởng của độ nhớt hầu như không đáng kể. Dưới ảnh hưởng của chất kem hóa, các hạt tử tụ nhóm lại nhưng chúng vẫn giữ tính chất đặc biệt của mình, nên khi pha mủ kem với nước, chúng tự tách rời nhau (không tụ lại nữa).

Về khả năng tích điện của các hạt tử cao su, ta biết các phân tử cao su được bao bọc một lớp protein nhưng bản chất của lớp protein này thì còn chưa rõ lắm. Chính nó xác định tính ổn định và sự kết hợp thể giao trạng của latex, và để nghiên cứu sự kết hợp này, chúng ta khảo sát tính chất của protein. Để cho rõ hơn, ta phân tích phân tử protein qua công thức tổng quát:

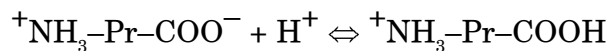


Với NH_2 là một gốc amine; COOH là gốc acid; Pr là một chuỗi protein.

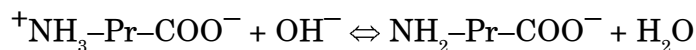
Theo thuyết hiện nay, người ta trình bày phân tử ở điểm đẳng điện qua ion hỗn hợp $^+\text{NH}_3 - \text{Pr} - \text{COO}^-$, và ta thừa nhận có một sự cân bằng giữa hai trạng thái:



Trong cùng những điều kiện này, với dung dịch acid ta sẽ có:

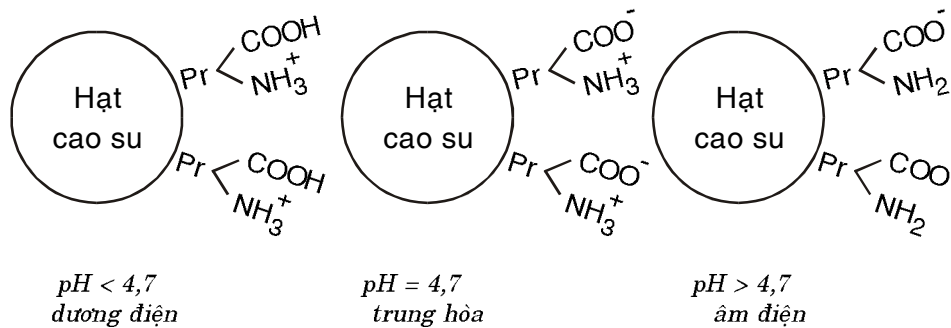


và với dung dịch kiềm ta có:



Điểm đẳng điện của protein latex là tương đương $pH_i = 4,7$. Với các trị số $pH > 4,7$ công thức $NH_2-Pr-COO^-$ chiếm ưu thế và các hạt tử mang điện tích âm. Ngược lại trị số $pH < 4,7$ công thức $^+NH_3-Pr-COOH$ chiếm ưu thế và hạt tử cao su mang điện tích dương:

(ảnh hưởng của pH tới điện tích của hạt tử latex)



Các hạt tử cao su latex tươi mà pH tương đương 7 đều mang điện âm như trường hợp của đa số thể nhũ tương thiên nhiên. Chính điện tích này nếu cùng điện tích âm hoặc cùng dương tạo ra lực đẩy giữa các hạt cao su với nhau, đảm bảo sự phân tán của chúng trong serum.

Mặt khác, protein còn có tính hút nước mạnh giúp cho các phân tử cao su được bao bọc xung quanh một vỏ phân tử nước chống lại sự va chạm giữa các hạt tử, đây cũng là một yếu tố ổn định của latex.

III.3. Sự đông đặc latex:

Đông đặc tự nhiên:

Latex tươi nếu để ngoài trời sẽ tự nhiên đông đặc lại. Một cách tổng quát, người ta thừa nhận hiện tượng này là do các enzyme hay vi khuẩn biến đổi hóa học gây ra.

Nếu đo pH latex tươi, ta sẽ thấy pH sẽ giảm xuống cho đến lúc latex đông đặc; tính acid này làm cho người ta nghĩ rằng

nguồn gốc từ các enzyme hay vi khuẩn tác dụng tới những cấu tạo latex phi cao su. Người ta cũng đã chứng minh ngay từ lúc tạo mủ latex đã có chứa anhydride carbonic mà hàm lượng vẫn tiếp tục tăng lên (do sự khử carboxy của acid carboxylic). Nhưng có điểm đáng chú ý là sự đông đặc này là do sự gia tăng độ acid duy nhất, nhất là nếu ta giữ pH latex bằng 8 với xút, sự đông đặc vẫn còn xảy ra. Van Gil nghĩ rằng các lipid phức hợp của latex, phosphatid, lecithid đều bị dehydrate hóa bởi enzyme. Có sự thành lập savon không tan (alcalinoterreuz) thay thế lớp protein của hạt tử cao su và gây ra đông đặc.

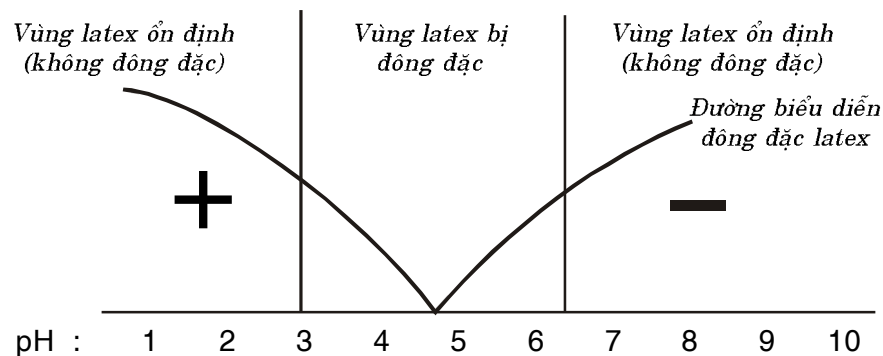
Một thực nghiệm đã làm rõ tầm quan trọng của các enzyme tác dụng vào protein ảnh hưởng tới điều kiện ổn định latex: Cho trypsin vào latex, các protein sẽ bị dehydrate hóa và sau tác dụng như thế latex sẽ bị đông đặc khi ta khuấy trộn hay nung nóng lên.

Đông đặc bằng acid:

Đông đặc hóa latex bằng acid là một tác dụng chủ yếu biểu hiện qua điện tích bằng cách hạ pH xuống tới một trị số sao cho tính ổn định của thể phân tán không còn nữa.

Khi ta cho acid vào latex, sự đông đặc sẽ xảy ra nhanh chóng. Thật thế, việc thêm acid vào latex đã làm hạ pH và giúp cho latex đạt tới độ đẳng điện, tức là độ mà sức đẩy tĩnh điện không còn nữa và latex sẽ đông đặc.

Nhưng sự đông đặc latex không phải là một hiện tượng xảy ra ngay lập tức: nó sinh ra với tốc độ tương đối chậm. Cũng có thể nếu ta rót acid vào latex mau lẹ để vượt qua điểm đẳng điện khá nhanh thì sự đông đặc latex không xảy ra. Trong trường hợp này, điện tích các hạt tử cao su latex là dương, latex ổn định với acid và sự đông đặc xảy ra khi ta cho chất kiềm vào để đưa pH về đến điểm đẳng điện:



G.II.2: Sự thành lập các vùng theo độ pH

Trong công nghiệp cao su, người ta thường dùng acid formic (lượng dùng 0,5% theo khối lượng latex) và nhất là acid acetic, (liều dùng 1%) vì chúng tỏ ra kinh tế và phổ biến, thật ra mọi acid đều hạ được pH xuống, gây đông đặc hữu hiệu.

Đông đặc bằng muối hay chất điện giải:

Vào năm 1906, Victor Henri là người đầu tiên quan sát thấy sự kết hợp của latex đối với chất muối hay tổng quát là những chất điện giải thì tương tự với sự kết hợp của những thể giao trạng khác.

Hiện nay ta biết rõ là khi cho một dung dịch muối vào latex với thể tích tăng dần, latex sẽ bị đông đặc khi lượng chất điện giải cho vào vượt trội hơn “trị số đông kết”.

Cơ chế đông đặc latex bởi chất điện giải như sau: phần tử thể giao trạng bị khử điện tích do sự hấp thu của ion điện tích trái dấu và sự đông kết tự sinh ra sau sự khử mất điện tích.

Trị số đông kết (đông cục) thay đổi tùy theo latex và bản chất của muối, chủ yếu là bản chất của muối cation bởi vì điện tích của các hạt tử cao su latex là âm.

Latex không phải luôn luôn nhạy với tác dụng đông đặc của muối. Chẳng hạn ta thấy latex thẩm tích (dialyse), tức là đã lấy mất phần lớn chất điện giải của nó, sẽ bị đông đặc khó hơn dưới

tác dụng của muối. Những yếu tố như mùa, tuổi cây cao su, tính chất vùng đất canh tác, v.v... đều ảnh hưởng tới thành phần khoáng chất của latex, và là nguồn gốc của sự thay đổi này.

Khi latex được pha loãng, hiệu quả đông đặc ít thấy rõ ràng; khi đó ta cần cho vào một tỉ lệ muối cao hơn, đối với pha bị phân tán.

Bản chất cation của muối sử dụng trong việc đông đặc latex chiếm ưu thế nhất. Tác dụng đông đặc là một hiện tượng khử mất điện tích, nó tăng theo hóa trị của cation. Thực tế ta không thể có được sự đông đặc với các ion kiềm K^+ , Na^+ (như muối ăn $NaCl$) nó chỉ xảy ra với các ion Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} và còn nhanh hơn nữa với ion Al^{+++} .

Ảnh hưởng của anion muối tới sự đông đặc thì không đáng kể.

Thực tế những muối được dùng để đông đặc latex là nitrate calcium hay chloride calcium, chloride magnesium, sulfate magnesium và sulfate nhôm.

Đông đặc bằng rượu (cồn):

Khi cho vào latex một lượng rượu đầy đủ, nó sẽ làm đông đặc latex. Độ đậm đặc của cao su trong latex ảnh hưởng rất lớn tới tốc độ đông đặc này. Chẳng hạn với latex có hàm lượng cao su khô là 35%, ta phải cho 10% thể tích rượu ethylic 96° mới có được sự đông đặc ngay lập tức; với latex có 15% cao su lượng ethanol 96° cho vào phải tới 80% thể tích.

Có nhiều giải thích về hiệu quả đông đặc hóa latex của rượu; hiện nay người ta chứng minh đây là một tác dụng khử nước. Ta biết rằng lớp protein bám quanh các hạt tử cao su hút nước mạnh và lớp vỏ phân tử nước chống lại sự tiếp xúc va chạm giữa các hạt tử cao su với nhau (một trong hai yếu tố ổn định latex), trong khi đó rượu độ cao là một chất khử nước mạnh: khi nồng độ rượu trong serum thích ứng, nó sẽ hạ thấp trị số hút nước bình thường của lớp protein bám quanh các hạt tử cao su. Chỉ một yếu tố về điện tích không đủ để đảm bảo cho latex ổn định và sự đông đặc xảy ra.

Sự đông đặc latex bằng acetone xảy ra theo tiến trình tương tự. Trong công nghiệp cao su và latex người ta thường dùng acetone để đông đặc latex hơn là dùng rượu vì sự đông đặc bằng rượu chỉ dùng trong phòng thí nghiệm nghiên cứu mà thôi.

Đông đặc bằng cách khuấy trộn:

Khi ta khuấy trộn mạnh và kéo dài, latex sẽ bị đông đặc. Thật thế, việc khuấy trộn đã làm cho động năng trung bình của các hạt phân tử cao su tăng lên; động năng này đạt tới một trị số đủ để không chế được lực đẩy điện tử và vô hiệu hóa lớp protein hút nước. Khi latex được cho thêm vào chất có tác dụng giảm độ ổn định latex như oxy kẽm chẳng hạn, sự đông đặc sẽ được gia tốc.

Hiện nay người ta dùng phương pháp khuấy trộn cơ học như là một thí nghiệm chứng minh (test) hiện tượng về độ ổn định latex, nhưng tỉ số giữa độ ổn định cơ lý và độ ổn định hóa học thì chưa được xác định rõ. Phương pháp khuấy trộn cơ học được dùng để gia tốc sự đông đặc latex trong công nghiệp cao su, ta thấy có mặt trong phương pháp CEXO chế tạo mủ tờ.

Đông đặc bởi nhiệt:

Latex có thể bị đông đặc nhờ làm lạnh. Làm cho latex lạnh tới -15°C và đưa trở về nhiệt độ bình thường, nó sẽ đông đặc lại, có lẽ bởi vì sự làm lạnh đã phá vỡ hệ thống hấp thu nước của protein; trong khi đó phương pháp đông đặc hóa này hầu như không sử dụng trên thực tế, bởi vì việc làm lạnh phải kéo dài tới 15 ngày thì sự đông đặc mới có thể xảy ra.

Latex cây cao su (*Hevea brasiliensis*) chịu nhiệt độ cao khá tốt; nhưng nhiệt nóng lại gia tốc tác dụng của các chất gây đông đặc.

Vài chất hóa học không có tác dụng gì tới latex khi ở nhiệt độ bình thường, nhưng lại có tác dụng gây đông đặc khi nóng lên, những chất này gọi là “chất nhạy nhiệt” (agents thermosensibles). Trường hợp tiêu biểu nhất là trường hợp có mặt ở latex ion kẽm và ion ammonium cùng một lúc: khi nóng, chúng tạo thành ion dương phức hợp zinc ammonium gây ra đông đặc latex.

III.4. Sự bảo quản:

Ta phân biệt sự bảo quản ngắn hạn và sự bảo quản dài hạn.

Ở những đồn điền lớn thường có một thời gian phải chờ đợi tương đối khá lâu giữa công việc cạo mủ cây cao su và nhập latex vào xưởng. Mặt khác, vào một ngày nào đó, latex bị ẩm ướt bởi nước mưa lại ngấm chất chát (tannin) của vỏ cây là chất có tác dụng vô hiệu hóa tính ổn định của latex. Hai sự kiện nêu trên đều có thể làm đông đặc latex sớm khi ta vận chuyển latex về xưởng. Để chặn đứng hiện tượng này ta cần cho vào latex các hợp chất kiềm để nâng cao pH của nó lên, tránh xa điểm đẳng điện của latex. Chất được sử dụng thường nhất cho việc bảo quản ngắn hạn này quan trọng nhất là ammoniac, kế đó là sulfite sodium.

Lưu ý là những chất như formol, bisulfite sodium và các chất hữu cơ dẫn xuất phenol như pentachloro phenol sử dụng cũng được; nhưng chủ yếu chúng chỉ có tác dụng sát trùng cho latex mà thôi. (Trong lúc ammoniac có chức năng hỗn hợp; vừa sát trùng vừa nâng cao pH).

Sự bảo quản dài hạn chủ yếu là sự bảo quản latex đã đậm đặc hóa. Ta phân biệt hai loại chất:

- Chất baz như xút và nhất là ammoniac;
- Chất sát trùng đặc biệt nhất như là pentachlorophenate sodium, chất này không thể dùng duy nhất để bảo quản latex mà đòi hỏi có một lượng nhỏ chất kiềm hiện diện.

Đồng thời, cần kể đến chất phụ trợ những chất bảo quản kể trên, đó là savon. Dùng phụ trợ cho các chất sát trùng, savon giúp tăng được độ ổn định thể giao trạng của latex một cách đáng lưu ý bởi sự thay thế lớp protein bao quanh hạt tử cao su latex.

III.5. Đậm đặc hóa latex:

Có nhiều phương pháp đậm đặc hóa latex:

Kem hóa

a. Phương pháp:

Cho vào latex tươi một chất giúp hiện tượng hóa thành kem của latex loãng xảy ra nhanh chóng: latex loãng bị phân thành hai phần, phần dưới là serum không có một lượng cao su nào hiện diện và phần trên là latex đậm đặc như kem. Hiện tượng đã được giải thích.

Những chất được gọi là kem hóa latex tổng quát là gomme adragante, agar-agar, alginate sodium, alginate ammonium,... nhưng khi sử dụng cần cho thêm vào một savon đặc biệt như oleate ammonium để cải thiện tác dụng, nhất là đối với alginate sodium và alginate ammonium.

Mủ kem có tính chất tốt là khi nó đã được loại hết bùn đất. Lượng ammoniac sử dụng tương ứng với lượng bình thường (0,7%) đối với lượng cao su; nhưng sau khi kem hóa latex ta cần phải chỉnh lại nồng độ ammoniac 0,7% cho đúng vì đã có vào khoảng 1/2 ammoniac mất đi ở trong serum thải trừ.

Cách thức kem hóa latex tươi tiến hành như sau: Latex tươi chứa trong bồn có tráng lớp vernis hoặc sơn đặc biệt. Cho alginate ammonium (lượng dùng 0,1% alginate ammonium khô đối với latex) hòa tan với nước nóng (mau tan), dung dịch này dùng ngay lập tức vì nó bị hư hỏng khá nhanh, rót vào latex trong lúc ammoniac hóa; kế đó khuấy trộn ít nhất là 1 giờ và để yên trong khoảng 2 ngày. Trong vòng 2 ngày này sẽ có khoảng 80% đến 90% cao su tách ly và sau đó xả nước serum ra ta còn lại một latex đậm đặc như kem gọi là mủ kem. Chỉnh lại nồng độ ammoniac trong mủ kem này.

Lúc khuấy cho dung dịch alginate tan đều trong latex tươi, ta cho thêm vào một lượng dung dịch oleate sodium để cải thiện tác dụng của alginate và để ổn định latex. Nếu serum có màu đen khi xả ra là do latex tươi bẩn và do bùn đất hoặc bồn chứa ra rỉ.

Phương pháp kem hóa này rất công hiệu vì serum loại trừ chỉ chứa từ 1% đến 2% cao su (trong khi đó serum loại từ phương pháp ly tâm có thể còn chứa tới 10%). Như vậy nếu áp dụng

phương pháp đậm đặc hóa latex này ta không cần phải thu hồi số cao su mất đi ở trong serum; mặt khác serum dùng làm phân bón rất tốt.

b. Ưu và khuyết điểm:

❖ *Ưu điểm:*

1/ – Năng suất cao,

2/ – Dụng cụ đơn giản, ta có thể thực hiện tại đồn điền.

3/ – Chi phí về năng lượng thấp, hoặc không

4/ – Chi phí về công thợ thấp,

5/ – Mủ kem (latex đậm đặc) có phẩm chất tương đương với mủ kem có được ở những phương pháp khác và dùng được vào bất kỳ ứng dụng nào, nếu phương pháp được kiểm tra thích hợp.

❖ *Khuyết điểm:*

1/ – Phương pháp này dễ làm thay đổi thành phần latex hơn những phương pháp khác. Cần phải thử nghiệm rất nhiều mới có thể xử lý được latex trái qui tắc. Một cách tổng quát, ta có thể nói phần màu vàng của latex càng thấp, công việc kem hóa càng dễ dàng; đó là nguyên do mà Van Gils đề nghị tách lấy phần vàng trước khi thực hiện công tác kem hóa.

2/ – Về phương diện tâm lý, latex đậm đặc theo phương pháp này ở những điều kiện không hợp lý đã làm cho người sử dụng có cảm tưởng mủ kem ly tâm (đậm đặc theo phương pháp ly tâm) là tốt và đồng nhất hơn mủ kem này.

Ly tâm:

a. Phương pháp:

Đậm đặc hóa latex theo lối ly tâm là một phương cách được sử dụng nhiều nhất nhằm loại trừ một phần nước ra khỏi latex. Trên thực tế người ta sử dụng máy ly tâm công nghiệp đạt được mủ kem 60% đến 62% cao su. Phương pháp này dựa vào sự khác biệt giữa tỉ trọng của các phần tử cao su và tỉ trọng của serum.

Đây còn là một ứng dụng của định luật Stokes $v = \frac{2}{9} \frac{d - d'}{\eta} r^2 g$

Như vậy để tăng tốc độ ngoài việc tăng kích thước của các phân tử cao su (tham gia trong công thức Stokes dưới dạng bán kính bình phương), người ta cũng có thể tăng gia tốc trọng trường g lên.

Kết quả tách các phân tử cao su trong phương pháp ly tâm ít hoàn toàn hơn ở trường hợp kem hóa vì thế còn sót lại một serum trắng đục như sữa chứa khoảng 5 - 10% cao su. Về kích thước của phân tử cao su mà nhiều tác giả đã chứng minh có sự khác biệt lớn về kích thước giữa các phân tử cao su của mủ kem và phân tử cao su của serum: mủ kem ly tâm chủ yếu cấu tạo toàn các hạt tử to, trong lúc serum chỉ chứa toàn những hạt tử nhỏ hơn. Các hạt tử của serum có tiết diện lớn và tương ứng với một số chất bị hấp thu cao.

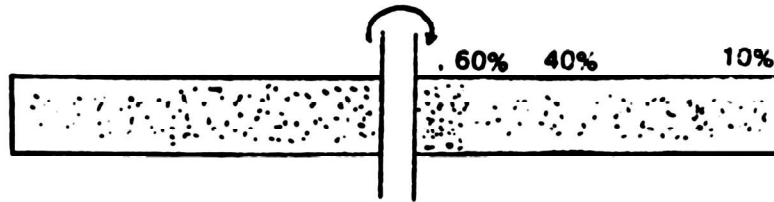
Như vậy cao su có được từ mủ kem ly tâm sẽ tinh khiết nhiều hơn cao su có được từ serum thải trừ qua máy ly tâm (cao su này Pháp gọi là cao su "skim").

Chính cao su lấy từ serum ly tâm, đông đặc hóa, chứa qua một xử lý đặc biệt nào, chứa vào khoảng 25% chất không phải là cao su trái hẳn với cao su từ xông khói RSS chỉ chứa từ 7% đến 10%. Đương nhiên cao su này sẽ có tính chất kỹ thuật rất khác lạ, cần phải rửa sạch và xử lý với enzyme để phá hủy và hòa tan các hợp chất đậm nếu ta muốn có được tính chất tương tự với tính chất của cao su thương mại thông thường.

Về sử dụng máy ly tâm, máy ly tưởng là một máy cho được mủ kem có hàm lượng cao su rất cao và serum phải hoàn toàn không đục, trong một thời gian ngắn nhất. Máy ly tâm lý tưởng như vậy rất là đắt tiền và đòi hỏi công suất tiêu thụ to lớn. Những máy ly tâm dùng cho công nghiệp hiện nay xử lý mỗi giờ được 450 lít latex và đòi hỏi có một động cơ điện lớn hơn 5 HP (CV). Hậu quả là năng suất của chúng tương đối thấp và hiệu suất chỉ vào

khoảng 90%, nhưng các nhà chế tạo cho rằng chúng tương đối kinh tế hơn.

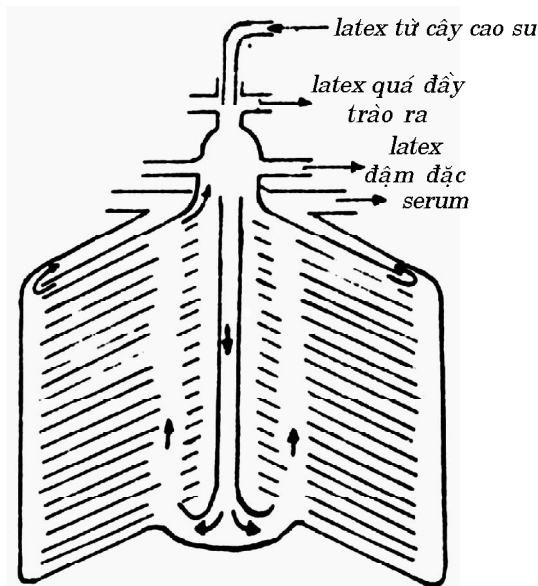
Xét một buồng ly tâm hoàn toàn kín có chứa đầy latex thường 40% cao su; cho buồng này chịu một lực ly tâm và trong một thời gian như máy phân ly công nghiệp, lần lượt ta có latex 60% cao su ở trung tâm, latex 40% không thay đổi nhưng ở vị trí hơi gần trung tâm hơn và latex 10% ở chu vi ngoại biên: nếu bây giờ ta đặt những lỗ ở trung tâm và ở chu vi ngoại biên, ta sẽ thu lấy latex đậm đặc và serum, ta cũng cần cung cấp latex tươi vào máy ở điểm thích hợp đó là ở nơi latex không thay đổi 40% để việc phân ly được liên tục và điều hòa.



H.II.2. Một đoạn mặt cắt dọc của máy ly tâm

Chính nguyên tắc này được áp dụng vào các máy ly tâm công nghiệp, nhưng ở máy, nơi cung cấp latex tươi còn gần trung tâm chứa hơn vì phân ly cao su từ serum quan trọng hơn là phân ly serum từ latex đã đậm đặc (tức là đặt những lỗ cung cấp gần về phía trung tâm). Ở máy ly tâm công nghiệp người ta không dùng một buồng đơn mà là ghép chồng nhiều đĩa không rỉ sét hình nón cụt có những lỗ đã định vị, tức là xếp đặt không nằm ngang, với mục đích để latex loãng nặng hơn dễ chảy về phía chu vi ngoại biên; tiếp đó dưới ảnh hưởng của lực ly tâm, serum trôi lên trở lại dọc theo thành ngoài để thoát ra qua một lỗ đã định sẵn ở nắp, như hình H.II.3:

Bộ phận xoay chuyển của máy ly tâm được gọi là “bol máy ly tâm”. Tốc độ quay của thiết bị đã được các nhà chế tạo máy định sẵn. Nếu tốc độ quá lớn thì nguy hiểm xảy ra là sự nổ tung máy.



H.II.3. Mặt cắt phân chuyển vận của máy ly tâm

Phương pháp ly tâm latex là phương pháp đậm đặc hóa latex (cùng với phương pháp kem hóa, cũng là phương pháp tinh khiết hóa latex).

b. Ưu và khuyết điểm:

❖ Ưu điểm:

1/- Chất lượng mủ kem ly tâm tốt và đều, nhưng không cao hơn chất lượng mủ kem đậm đặc qua phương pháp kem hóa hợp quy tắc.

2/- Về phương diện sản xuất, phương pháp này có lợi vì ta có thể áp dụng bất kỳ lúc nào cũng được, do nó ít làm thay đổi thành phần latex.

❖ Khuyết điểm:

1/- Năng suất thấp (muốn tăng sản lượng chỉ có cách tăng số máy).

2/- Cần lập ra một cơ sở thu hồi cao su chứa trong serum thải trừ. Nếu không xử lý nhanh, nó sẽ lên men hôi thối dữ dội, gây ô nhiễm môi trường trầm trọng.

3/- Thiết bị ly tâm đắt tiền.

4/- Phí tổn công thợ cao.

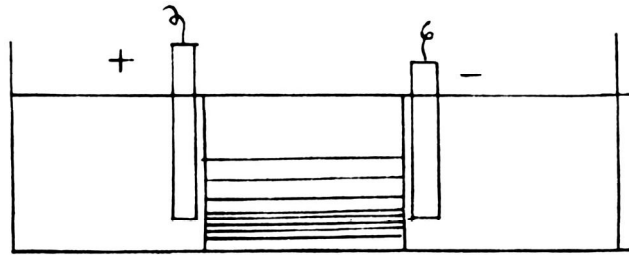
Phương pháp điện giải:

a. Phương pháp

Phương pháp này dựa vào những công việc ngày xưa của Clingett và Henri thực hiện, họ đã chứng minh các phân tử cao

su latex do tính hút điện của chúng sẽ tự di chuyển trong một điện trường. (Đây là đầu đề của hàng loạt luận án của hội người Áo Semperit).

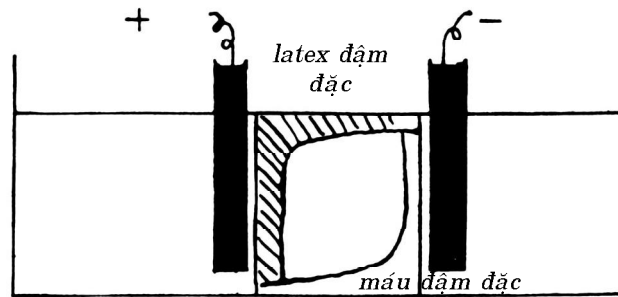
Nếu ta cho một dòng điện chạy giữa hai điện cực dọc đặt trong một thùng chứa nhũ tương hay một chất ở trạng thái lỏng lơ thể giao trạng, ta sẽ thấy ngoài sự di chuyển của các hạt tử, có sự xếp tầng của những phần tử này xảy ra H.II.4:



H.II.4. Sự xếp tầng của các phần tử thể giao trạng dưới ảnh hưởng của dòng điện.

Nếu các hạt tử nặng hơn chất lỏng, chẳng hạn như hồng huyết cầu (máu) thì chúng sẽ tụ ở đáy thùng. Nếu chúng nhẹ hơn chất lỏng như latex chẳng hạn thì chúng sẽ tụ trên mặt.

Để tránh các phần tử latex bám vào điện cực, ta cần phải tách riêng bằng một màng bán thấm như lá cellophane chẳng hạn, như thế (thùng) bình điện giải sẽ có 3 ngăn mà 2 ngăn bìa là ngăn có điện cực chứa đầy chất điện giải loãng như dung dịch ammoniac.



H.II.5. Các phần tử latex đậm đặc tụ ở phần trên

Các phần tử cao su latex lại có xu hướng bám vào màng chắn và đông lại tạo thành một lớp cách điện không cho dòng điện đi qua. Để tránh hiện tượng này, ta đảo ngược chiều dòng điện trong thời kỳ cực ngắn để các phần tử cao su tróc ra và phụ trợ cho hiện tượng nổi trên bề mặt của chúng. Ta cũng có thể tăng số ngăn ở giữa lên và thu lấy latex đậm đặc ở từng ngăn này. Latex còn phải được làm nguội, đặc biệt là nếu xử lý ở vùng nhiệt đới nước ta.

Về tính chất của mủ kem thực hiện đậm đặc hóa mủ tươi qua phương pháp điện giải này, Murphy cho kết quả so sánh với mủ kem ly tâm như sau:

Bảng II.3: So sánh tính chất mủ kem ly tâm và mủ kem điện giải

	LY TÂM 1 lần	ĐIÊN GIẢI 1 lần	LY TÂM 2 lần	ĐIÊN GIẢI 2 lần
Độ kiềm (% NH ₃)	0,63	0,59	0,67	0,66
Tổng chất rắn (%)	61,3	61,4	61,7	61,8
Hàm lượng c/su khô (%)	59,7	59,8	61,5	61,5
Tro (%)...	0,45	0,40	0,14	0,14
Đậm (%)...	-	-	0,22	0,23
- Màu sắc của váng c/su (đơn vị Lovibond):				
Trước khi lão hóa	1,5	1,0	1,0	1,0
Sau 16 giờ ở 95°C	2,5	2,5	1,25	1,5
Ổn định với oxy kẽm	64	63	14	15

Phương pháp này đã là đối tượng của nhiều quá trình cải thiện liên quan tới sự cố định của màng chắn, việc cho thêm vào latex sorbitol, borate ammonium có tác dụng làm giảm độ nhớt chất lỏng, hoặc liên quan tới kiểu bố trí cơ học giúp kéo dài chu kỳ sử dụng thiết bị giữa 2 lần ngưng để rửa sạch màng chắn.

b. Ưu khuyết điểm:

❖ Ưu điểm:

1/ – Năng suất cao.

2/ – Mủ kem có chất lượng tốt, tương đương với mủ kem ly tâm hay mủ kem có được qua phương pháp kem hóa được kiểm soát cẩn thận.

3/ – Sản xuất có thể thực hiện liên tục được.

❖ Khuyết điểm:

1/ – Cơ sở phải được điều khiển bởi một chuyên viên có năng lực

2/ – Điện năng tiêu thụ cao.

Bốc hơi:

Phương pháp bốc hơi nước là phương pháp đậm đặc hóa latex rất phổ biến vào thời tiền chiến. Ngày nay, mủ kem thu được theo phương pháp này hầu như không sử dụng trong công nghiệp cao su vì sản phẩm chế biến có xu hướng hút ẩm rất mạnh. Lĩnh vực ứng dụng của mủ kem này là dùng làm keo dán cho công nghiệp da, giấy, làm đồ chơi trẻ em v.v...

Phương pháp này tổng quát được thực hiện như sau: (không nên phổ biến). Trước đây người ta cũng đã đề nghị đậm đặc hóa latex với chất ổn định thích hợp là hemoglobin, để đạt được một thể bột hầu như gần khô, có thể khuếch tán trở lại nhanh trong nước và đổi thành một latex đậm đặc ở mức độ mà ta muốn. Phương pháp này không thấy có kết quả trên thực tế có lẽ vì sản phẩm thu được bị đông đặc dưới tác dụng của sức ép, nếu được bảo quản sẽ giữ được độ ổn định.

Khuyết điểm lớn của phương pháp bốc hơi nước là mủ kem chứa đầy đủ chất cấu tạo latex không phải là cao su. Một latex được làm bay hơi nước đạt tới hàm lượng chất khô vào khoảng

80%, nếu ta dùng một chất kiềm cố định để ổn định hóa, nó có thể chứa tới 10% chất ngoại lai.

Đậm đặc hóa kết hợp:

Người ta đánh giá mủ kem (latex đậm đặc) tốt nhất là mủ kem có được qua phương pháp kem hóa latex đã được đậm đặc hóa một lần qua phương pháp ly tâm. Phương pháp đậm đặc hóa kết hợp này còn được xem là phương pháp tinh khiết hóa latex⁽¹⁾.

Ta cũng có thể dùng một latex đã được kem hóa hay ly tâm một lần rồi cho bay hơi nước tiếp theo. Phương pháp kết hợp này cho một mủ kem có độ đậm đặc cao mà hàm lượng chất không phải là cao su thì thấp hơn mủ kem mà ta làm ban đầu trực tiếp từ latex thường.

1. Nếu pha loãng nước trở lại rồi lại áp dụng phương pháp kết hợp nêu trên thì độ tinh khiết càng cao.

CHƯƠNG III

THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ CẤU TRÚC CAO SU

A. THÀNH PHẦN CAO SU SỐNG – CHẤT CẤU TẠO PHI CAO SU

Latex thường hoặc latex đậm đặc được làm đông đặc và sấy khô, chất có được gọi là cao su sống.

Thành phần cao su sống có một vài tính thay đổi nào đó tùy thuộc vào:

– Các yếu tố sinh vật và khí hậu là những yếu tố ảnh hưởng tới thành phần latex.

– Các tiến trình xử lý latex để biến đổi nó thành cao su sống đã để lại một phần hoặc toàn bộ các chất có ở serum latex. (Tùy theo phương pháp xử lý mà ta sẽ có nhiều dạng cao su thương mại: tờ xông khói, crêpe, v.v...)

I. Phân tích cao su sống:

Chưa có phương pháp đơn giản nào giúp xác định trực tiếp rõ ràng về hydrocarbon cao su. Khi phân tích một mẫu cao su sống, ta xác định giới hạn về hàm lượng ẩm độ, hàm lượng chiết rút acetone, hàm lượng tro và hàm lượng protein. Tỷ lệ hydrocarbon cao su có được qua sự khác biệt này.

Để có khái niệm về thành phần cao su sống người ta cho bảng phân tích cao su (mủ) tờ xông khói và crêpe có phẩm chất thượng hạng, chế tạo từ latex hạng nhất:

Bảng III.1: Thành phần cao su sống

	Tờ xông khói từ latex hạng nhất		Crêpe từ latex hạng nhất	
	Trung bình	Trị số giới hạn	Trung bình	Trị số giới hạn
- Ẩm độ ...	0,61	0,3 - 1,08	0,42	0,18 - 0,90
- Chiết rút acetone...	2,89	1,52 - 3,50	2,88	2,26 - 3,45
- Protein...	2,82	2,18 - 3,50	2,82	2,37 - 3,76
- Tro...	0,38	0,20 - 0,85	0,30	0,87 - 1,15
- Cao su...	93,30	-	93,58	-

Như vậy hàm lượng hydrocarbon cao su trung bình là từ 92% đến 95%.

Với những mẫu xấu có chứa cát hay đất, hàm lượng tro có thể vượt tới 1%. Cao su theo phương pháp bay hơi latex vẫn giữ mọi chất của serum, hàm lượng chất cấu tạo phi cao su tổng số có thể đạt tới 12% đến 15%; đồng thời hàm lượng ẩm độ cũng tăng lên theo tỉ lệ chất hút ẩm có trong cao su này.

II. Cấu tạo của phi cao su:

Trước khi khảo sát tương tận hydrocarbon cao su, ta nói qua về bản chất hóa học của những chất cấu tạo chính không phải là cao su và cho biết ảnh hưởng của chúng tới tính chất của hydrocarbon cao su.

II.1. Ẩm độ:

Hàm lượng nước ở cao su rất biến thiên. Nó tùy thuộc vào nhiệt độ, ẩm độ của khí trời và thành phần hóa học cao su.

Ẩm độ quan hệ mật thiết với hàm lượng protein mà hàm lượng protein thì tùy thuộc vào cách chế tạo cao su. Những xử lý như là xông khói còn làm tăng hàm lượng này lên hơn nữa, vì khói có chứa những chất hút ẩm.

Nếu ẩm độ quá cao (sấy khô không đầy đủ, tích trữ nơi môi

trường ẩm ướt,...) nó có thể làm tăng sự phát triển của vi khuẩn.

Mặt khác, hàm lượng nước có thể có một ảnh hưởng nào đó tới tính chất cơ lý của cao su; bởi thế ta phải quan tâm tới việc tồn trữ các hỗn hợp cao su⁽¹⁾ chưa lưu hóa.

II.2. Chất chiết rút acetone:

Những chất có trong dung dịch trích ly acetone từ lâu được gọi dưới danh từ không đúng là “chất nhựa”. Ngày nay ta biết những chất này không phải là chất nhựa (résines).

Chính vào năm 1920, Whitby là người đã định được thành phần hóa học chất chiết rút được bằng acetone, như sau:

Chất chiết rút acetone ----- 2,71

❖ Phần đồng nhất gồm:

Sterol ----- 0,225

Ester của sterol ----- 0,075

Glucoside của sterol ----- 0,175

D-valin ----- 0,015

Quebrachitol (1-methyl inositol): có vết

Acid oleic và acid linoleic ----- 1,25

Acid stearic ----- 0,15

Tổng cộng **1,89**

❖ Phần không đồng nhất và mất ----- 0,82

Phần quan trọng nhất là phần có nguồn gốc lipid, chủ yếu được tạo bởi các acid béo; Dekker đã chứng minh cũng có các ester của acid béo.

Phần thuộc glucid chủ yếu gồm có các glucoside của sterol.

Chất chiết rút cũng có chứa các chất có đặc tính kháng oxygen

1. Hỗn hợp cao su: cao su + hóa chất như chất lưu hóa, chất gia tốc lưu hóa, chất chống lão, chất độn, chất hóa dẻo cao su, v.v...

(chống lão). Người ta đã cô lập được hai sterol có thành phần là $C_{27}H_{42}O_3$ và $C_{20}H_{30}O$ là những chất ngăn trở sự oxy hóa tự nhiên và chúng có trong mủ crêpe với tỉ lệ khoảng 0,1%. Mặt khác, crêpe luôn luôn có thể nhuộm màu vàng ít hoặc nhiều; sự hiểu biết của chúng ta về chủ đề này chưa đầy đủ lắm.

Trong mọi trường hợp, ảnh hưởng của chất chiết rút này đều quan trọng, đặc biệt do các acid béo và các chất kháng oxygen (chống oxy hóa hay chống lão hóa).

Cao su chiết rút với acetone sẽ mất đi chất kháng oxygen thiên nhiên của nó; do đó nó sẽ tự hư hỏng nhanh chóng, kể cả sau khi lưu hóa.

Đối với acid béo, cao su chiết rút với acetone có ảnh hưởng rất rõ ràng tới sự lưu hóa các hỗn hợp cao su có chứa chất gia tốc lưu hóa⁽¹⁾. Các acid này được xem như là chất hoạt hóa” (activeur) nhưng tác dụng của chúng kém đi rõ ràng khi dùng để lưu hóa các hỗn hợp cao su lưu huỳnh không có chứa chất gia tốc lưu hóa.

Sau cùng, chất chiết rút acetone có thể hàm chứa cả các amine mang tính độc tố (putrescin, cadaverin...) do quá trình ủ latex với vi khuẩn. Việc ủ này được xem như là một tiến trình dehydrate hóa sinh hóa protein của latex. Dehydrate hóa sẽ cho ra các polypeptid, kể đó là các amino acid, các amino acid này khử nhóm carboxy cho ra các amine có chức năng quan trọng trong quá trình lưu hóa cao su.

II.3. Protein:

Những chất thuộc protein của latex hãy còn chưa biết rõ. Tỉ lệ và bản chất của chúng thay đổi theo yếu tố sinh học cũng như các phương pháp chế tạo. Ta có thể nhận thấy hàm lượng protein biến thiên từ 1,6% đến 3,4% giữa những cuộc cạo mủ liên tục cùng một cây.

1. Accélérateur: chất gia tốc phản ứng, chất xúc tiến phản ứng.

Về ảnh hưởng của protein tới tính chất cao su cho đến nay người ta thấy tác dụng trực tiếp của protein là sự hấp thụ nước. Nhưng như ta đã biết, các chất amine phát sinh từ sự phân hủy protein lại có chức năng gia tốc lưu hóa.

II.4. Tro:

Hàm lượng tro cũng bị ảnh hưởng bởi các yếu tố sinh học và bởi phương pháp chế tạo.

Sự pha loãng latex sẽ làm hạ thấp tỉ lệ tro, từ 0,30% tro ở latex 35% cao su khô hạ xuống còn 0,09% tro ở latex 10% cao su khô.

Một phần lớn các khoáng chất cấu tạo latex bị thải trừ trong tiến trình chế tạo cao su thông thường. Trong khi đó, các khoáng tố tồn tại sẽ có ảnh hưởng tới khả năng hút nước của cao su đã lưu hóa và tới tính cách điện của nó.

Sau khi đậm đặc hóa và rửa nước, các khoáng chất ở latex chỉ còn lại vào khoảng 0,16%. Sau đây là bảng so sánh các khoáng chất ở crêpe chế tạo từ latex hạng nhất và ở latex bốc hơi nước:

Bảng III.2: So sánh khoáng chất của crêpe chế tạo từ các loại latex

Khoáng chất (tính trên tổng lượng tro)	CRÊPE từ latex hạng nhất (%)	CRÊPE từ latex bốc hơi nước (%)
- CaO	16,4	8,7
- MgO	6,2	5,8
- K ₂ O	23,4	43
- Na ₂ O	8,9	12,4
- P ₂ O ₅	43	24
- SO ₃	1,4	2,8
- Cl, CO ₂ , Fe	0,7	0,7

Người ta còn chứng minh được các vết đồng và mangan ở trong cao su với tỉ lệ cực thấp, đó là kim loại mà hợp chất của chúng tan được trong cao su gây độc hại cho cao su do tác dụng hao oxygen mạnh và còn đáng sợ hơn nữa khi hàm lượng của chúng vượt quá 10⁻³% (0,001%).

B. TINH KHIẾT HÓA HYDROCARBON CAO SU

Cao su sống có chứa 92% đến 95% hydrocarbon cao su.

Theo nguyên tắc, mọi nghiên cứu hóa học, muốn chính xác, công việc cần thiết đầu tiên là cô lập hydrocarbon nguyên chất. Trên thực tế, đây là công việc rất khó.

Cao su thường hấp thu các chất bẩn và hơn nữa nếu quá trình làm tinh khiết hữu hiệu sẽ loại trừ các chất kháng oxygen tự nhiên thì hydrocarbon cao su sẽ cực nhạy với các chất oxy mà chủ yếu là oxygen trong không khí.

Hiện có nhiều phương pháp tinh khiết hóa hay nguyên chất hóa hydrocarbon cao su khác nhau mà người ta áp dụng vào cao su khô hay vào latex.

I. Trường hợp cao su khô:

Trong trường hợp cao su khô đặc, để tinh khiết hóa, người ta nhờ vào những chất hữu cơ mà đó là các dung môi của cao su hay của chất cấu tạo phi cao su. Ta phân biệt:

- Chất hòa tan tốt hydrocarbon: benzene, tetrachloro carbon, các loại xăng (dầu hỏa), chloroform;
- Chất làm trương nở hydrocarbon và chỉ hòa tan được một phần: ether ethylic và ether dầu hỏa.
- Chất không phải là dung môi của hydrocarbon, chúng chỉ làm trương nở vừa phải mà không hòa tan được hydrocarbon cao su, nhưng chúng hòa tan được các chất nhựa và một phần nhỏ chất đạm và chất đường, đó là rượu (cồn) và acetone.

I.1. Chiết rút bằng chất phi dung môi - Phương pháp Harries:

Theo phương pháp Harries, tinh khiết hóa cao su người ta thường dùng nhất là acetone, theo đó người ta xử lý cao su đã được cắt thành những mảnh nhỏ hoặc ở dạng lá cực mỏng. Việc chiết rút này đòi hỏi thời gian và có lợi nếu thực hiện trong môi trường khí nitrogen (N_2), tránh ánh sáng để cho hydrocarbon không bị phân hủy bởi sự oxy hóa.

Phương pháp này có thể tóm tắt như sau: cao su khô (đã cắt thành mảnh nhỏ) ngâm vào benzene trong một thời gian để tan thành dung dịch, kế đó rót từng giọt dung dịch vào cồn (rượu), cao su sẽ bị kết tủa, ta lại tiếp tục chiết rút với acetone.

Cao su cô lập theo phương pháp này luôn luôn còn chứa protein (vào khoảng 0,1%) kể cả nếu ta làm đi làm lại nhiều lần công việc tinh khiết hóa này. Trong tro cũng còn vào khoảng chừng ấy protein.

1.2. Kết tủa phân đoạn cao su:

Nguyên tắc kết tủa phân đoạn là hòa tan hoàn toàn cao su trong một dung môi tốt như benzene hay chloroform. Ta tách lấy phần không tan và cho dung dịch kết tủa phân đoạn bằng cách cho thêm vào từng giọt rượu (cồn) hoặc acetone. Những chất oxy hóa, khoáng chất và hầu hết protein được thải trừ theo đoạn thứ nhất, nhưng sản phẩm cuối cùng bao giờ cũng còn chứa một chất protein mà việc phân tích cho kết quả rõ ràng (nó có màu trắng).

Người ta đã đề nghị cải thiện phương pháp bằng cách cho phần cao su đã tinh khiết hóa chịu tác dụng của potasse có rượu. Toàn bộ được đun nóng trong nhiều ngày. Nếu việc xử lý này thải trừ được vết đậm cuối cùng, thì rất khó mà loại được hết potasse ở sản phẩm hoàn tất.

Ta cũng có thể kết tủa phân đoạn cao su bằng cách làm nguội dung dịch của nó, đây là phương pháp cho kết quả khá tốt và được thực hiện như sau: Một hỗn hợp mà tỉ lệ đã định rõ (chẳng hạn cao su 2%, rượu 23,1%, benzene 74,9%) cung cấp một dung dịch đồng nhất ở trên một nhiệt độ nào đó gọi là “nhiệt tới hạn” của dung dịch (thí dụ cho là 43°C). Hạ thấp nhiệt độ xuống 1°C dưới “nhiệt độ tới hạn” này, một thể gel tạo thành có chứa cao su và hầu hết tất cả protein. Chất lỏng nổi lên được gạn lấy, kế đó ta kết tủa qua sự làm nguội hoặc tác dụng với cồn một cao su có chứa rất ít chất đậm. Công việc kết tủa phân đoạn phải làm đi làm lại nhiều lần. Sau lần thứ 3, hàm lượng đậm ở cao su là vào khoảng 0,02%.

1.3. Hòa tan phân đoạn:

Ngâm cao su sống vào dung môi, nó sẽ nở lớn. Sau một thời gian nào đó, một phần cao su sẽ tan, trong lúc phần khác ở dưới dạng “gel” đặc ít hoặc nhiều; phần hòa tan gồm hydrocarbon cao su không có chất đạm và phần “gel” thì chứa đa số chất cấu tạo không phải là cao su. Trong phương pháp này người ta sử dụng dung môi là ether hay ether dầu hỏa và khởi dùng cách này từ cao su đã tinh khiết hóa với acetone đã nói trên. Cuộc tinh khiết hóa này thì lâu, kỹ thuật khó và năng suất thấp.

Theo cùng nguyên tắc, ta có thể thực hiện việc chiết rút cao su liên tục nhờ vào một khối lượng dung môi thích hợp khá lớn, ở một thiết bị chiết rút xi-phông. Cao su chiết rút được lúc đầu thì tương đối nguyên chất, chỉ chứa vào khoảng 0,05% đến 0,06% đạm, nhưng tỉ lệ bích phân này tiếp tục tăng dần trong việc chiết rút. Có lẽ các chất bẩn bị lôi kéo theo trong dung dịch bởi sự chuyển động của khối nở lớn, sự kiện này không xảy ra ở phương pháp hòa tan tĩnh.

II. Trường hợp Latex

Một latex tinh khiết sẽ cho được cao su nguyên chất. Latex có lợi là chứa cao su dưới dạng phân tán, ở trạng thái nhũ tương, tức là cao su ở dạng hạt nhỏ hay tiểu cầu nằm lửng lơ trong một dung dịch. Đa số chất bẩn bám vào cao su được tìm thấy ở bề mặt các tiểu cầu.

Chất bẩn bám vào bề mặt tiểu cầu cao su chủ yếu là protein, chất cấu tạo latex đặc biệt khó thải trừ trong trường hợp của cao su khô.

Ta có thể tinh khiết hóa latex như sau:

II.1. Đậm đặc hóa và pha loãng liên tiếp:

Phương pháp tinh khiết hóa latex đơn giản nhất là đậm đặc hóa latex đã được bảo quản với ammoniac, lấy mủ kem có được

pha loãng với nước sạch trở lại; công việc đậm đặc hóa và pha loãng trở lại được thực hiện nhiều lần; sau đó ta đông đặc hóa bằng acetone hay acid acetic và rửa nước thật kỹ khối đông trước khi đem sấy khô. Phương pháp đậm đặc hóa được áp dụng là phương pháp ly tâm hay kem hóa (crémage). Nếu dùng phương pháp kem hóa, các chất kem hóa dùng thích hợp là alginate hay dẫn xuất của cellulose. Trong hai phương pháp đậm đặc hóa, phương pháp mà đòi hỏi ta phải cho hóa chất vào latex là một yếu tố cần phải thải trừ bỏ tức về sau.

Phương pháp tinh khiết hóa này giúp loại bỏ được các chất tan trong nước và một phần chất không tan; nhưng sau lần đậm đặc hóa thứ ba, không còn lợi nữa.

II.2. Di chuyển protein:

Để thải protein được đầy đủ hơn, ta tạo ra sự di chuyển của protein rời khỏi bề mặt các tiểu cầu cao su bằng cách cho vào latex một chất hoạt động bề mặt như muối kiềm của acid béo dưới dạng dung dịch nước; như vậy trước mỗi quá trình đậm đặc hóa, ta để yên latex 24 giờ có sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt. Quá trình xử lý latex này thực hiện dễ dàng ở nhiệt độ bình thường và cho được một cao su chứa vào khoảng 0,1% đạm chất.

II.3. Phân hủy protein:

Hàm lượng đạm có thể khử được nếu ta thực hiện quá trình kích hoạt protein, đặc biệt bằng chất kiềm hay enzyme, việc xử lý này giúp biến đổi protein từ từ thành chất tan được trong nước.

Trường hợp phân hủy protein bởi chất kiềm xảy ra chẳng hạn vào lúc latex kem hóa được nung nóng thích hợp có sự hiện diện của xút. Khó khăn ở xử lý này là latex có xu hướng đông đặc trước khi thực hiện kem hóa kế tiếp, chất kiềm không thể nào loại hết được 0,02% chất đạm cuối cùng, ta còn phải lo ngại tác dụng của xút tới hydrocarbon cao su có thể có xảy ra; và việc loại bỏ hoàn toàn chất kiềm khó mà thực hiện được, kể cả ta thực hiện thẩm tích latex, đông đặc và rửa thật kỹ.

Ta cũng có thể phân hủy protein bằng tác dụng của enzyme như trypsin, papain hay pepsin, sau khi đã ổn định, latex chống lại sự đông đặc do vi khuẩn. Khi tiến trình phân hủy này hoàn tất được, ta xử lý latex qua phương pháp kem hóa hay ly tâm liên tục, để loại bỏ các chất sinh ra từ phân hủy.

Dehydracid hóa protein ở latex còn được thực hiện qua tác dụng của nhiệt cao. Chẳng hạn, nung nóng ở 150°C trong suốt nhiều giờ giúp ta có được một cao su chứa ít hơn 0,1% chất đạm, sau khi đông đặc, rửa sạch và hong khô.

Tác dụng của chất kiềm, enzyme hay nhiệt, dù rằng khá hữu hiệu cho việc phá hủy các chất protein, nhưng vẫn còn để lại cặn bã của chất đạm khá lớn; hơn nữa, cấu trúc của hydrocarbon được thấy là bị biến đổi nhiều hoặc ít.

II.4. Phương pháp khác:

Có phương pháp giúp đạt được độ tinh khiết cao vừa giảm được nhiều những nguy hiểm biến đổi hydrocarbon cao su. Phương pháp đó là ly tâm nhiều lần latex có hiện diện chất savon, kế đó hòa tan nó vào hexan có chứa oleate ammonium. Qua quá trình ly tâm dung dịch này, có một lớp cặn màu nâu nhạt tạo bởi đa số chất đạm và chất khoáng. Sau khi kết tủa bằng acetone, cao su đạt được chứa ít hơn 0,01% đạm và chừng ấy tro; như vậy áp dụng phương pháp này ta có thể sẽ có một cao su mà tỉ lệ hydrocarbon cao su nguyên chất chiếm hơn 99,9%.

Sau cùng, người ta còn đề nghị dùng phương pháp thẩm tích hay điện giải latex; nhưng dù cho ta thực hiện nhiều lần làm đi làm lại đi nữa, những phương pháp này không giúp đạt được một cao su cực tinh khiết được.

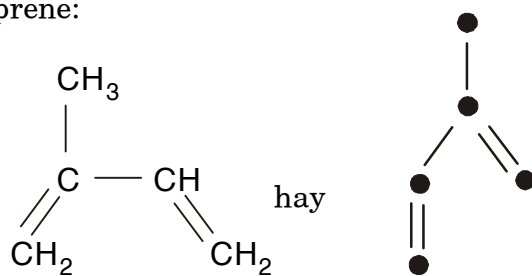
C. CẤU TẠO HÓA HỌC CAO SU

Ta biết rằng công thức của hydrocarbon cao su là $(C_5H_8)_n$. Tỉ số giữa carbon và hydrogen đã được Faraday xác định vào năm

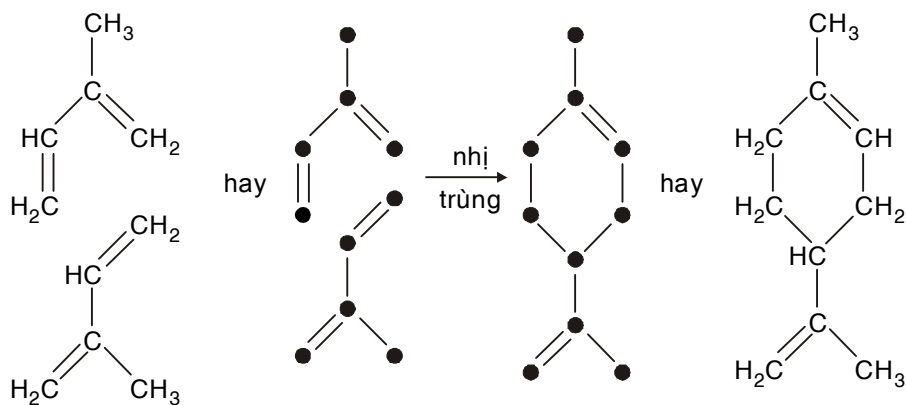
1826; và những việc phân tích càng ngày càng chính xác hơn đã được thực hiện để rồi cũng xác nhận công thức này.

Công thức của cao su thiên nhiên $(C_5H_8)_n$ trình bày một hydrocarbon polyene, tức là một hydrocarbon chưa no.

Bouchardat (Williams, Tilden) quan sát cao su nung nóng nhanh $300^\circ C$ đến $350^\circ C$ ở chân không, gây ra đứt đoạn phân tử; trong những chất sinh ra từ chưng cất này, ông đã cô lập được chủ yếu là chất isoprene C_5H_8 và dipentene là kết quả của hai phân tử isoprene:



isoprene (hemiterpene C_5H_8)



2 phân tử isoprene

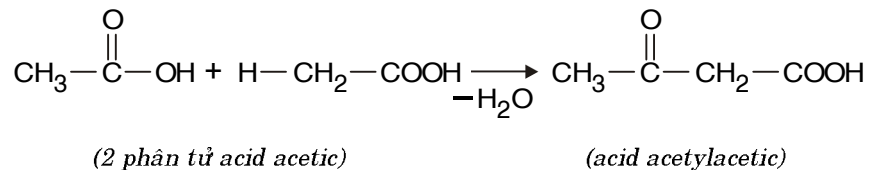
*1 phân tử dipentene
(terpene $C_{10}H_{16}$)*

Isoprene là chất đơn giản nhất sinh ra từ quá trình nhiệt phân cao su; hơn nữa công thức C_5H_8 của nó ứng với một yếu tố $n^{(1)}$ của công thức hydrocarbon cao su và sự polymer hóa (trùng hợp) C_5H_8 đưa tới có được một đại phân tử có tính chất đàn hồi.

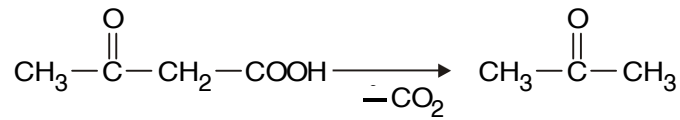
Khi viết công thức cao su là $(C_5H_8)_n$, ta cho ảnh hưởng của các nhóm tận cùng là không đáng kể và viết $(C_5H_8)_n H_2$ là ta đã kể tới ảnh hưởng của nhóm tận cùng. Như vậy đương nhiên thừa nhận phân tử cao su là kết quả từ sự polymer hóa isoprene. Tuy nhiên, phải nhìn nhận rằng trong suốt thời gian trước đây, những kế hoạch polymer hóa isoprene chỉ cho được một chất có tính đàn hồi mà cấu trúc kém đều nhiều hơn cấu trúc của hydrocarbon cao su thiên nhiên và tính chất cơ lý rõ ràng là xấu hơn. Mãi đến năm 1955 con người mới tổng hợp được một polyisoprene có cấu trúc giống thực sự với cấu trúc của cao su thiên nhiên.

Mặt khác, nếu xét tới sinh tổng hợp cao su, ta phải chú ý là không bao giờ có thể thấy rõ sự hiện hữu của isoprene ở trong các nhu mô cây cao su.

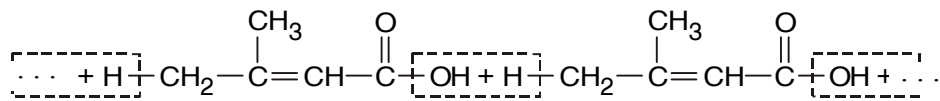
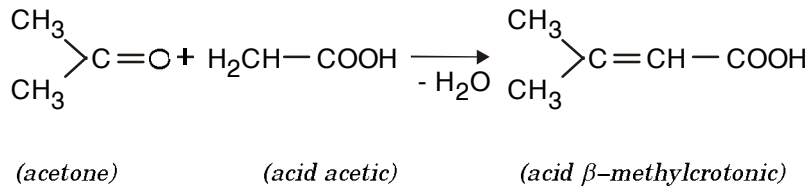
Một trong các giả thuyết mới nhất (giả thuyết của Bonner) diễn tiến sinh tổng hợp cao su phát khởi từ acid acetic (giả thuyết này được chú ý ở sự kiện là nếu đưa vào nhu mô cây cao su một nồng độ $10^{-4}\%$ acid acetic, sẽ có sự gia tăng lớn hàm lượng cao su). Trong giai đoạn đầu, hai phân tử acid acetic phản ứng tạo ra acid acetylacetic, acid này khử CO_2 cho ra acetone; giai đoạn đầu này được gọi là giai đoạn sinh tổng hợp acetone:



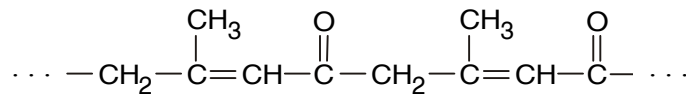
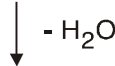
1. Chỉ số n biểu thị độ polymer hóa của cao su, tức là số isoprene ở trong cấu trúc đại phân tử. Chỉ số này rất lớn cho trường hợp cao su thiên nhiên.



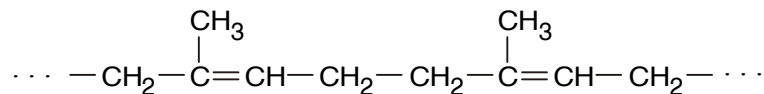
Sinh tổng hợp tự xảy ra tiếp tục từ acetone và acid acetic, với sự có được acid β -methylcrotonic, kế đó dehydrate hóa liên phân tử acid này; sau cùng khử nhóm carbonyl cho được polyisoprene thiên nhiên:



Sự dehydrate hóa của acid β -methylcrotonic



Khử nhóm carbonyl



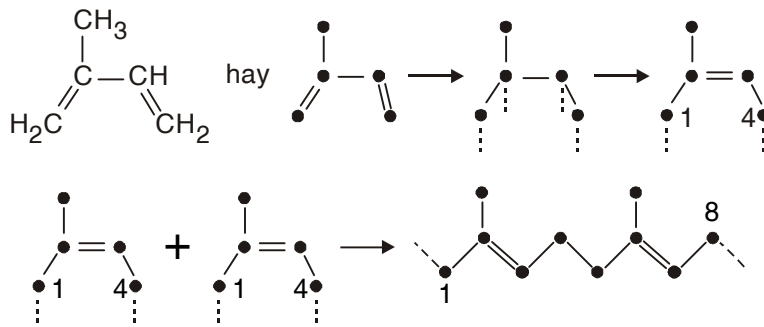
Hydrocarbon cao su

Chuỗi polyisoprene không phải chỉ biểu hiện đặc tính duy nhất phân tử cao su; người ta cũng thấy chuỗi polyisoprene ở nhiều thể thuộc họ terpene (dihydromyrcene, dihydrofarnesene, squalene...).

Hình sau đây chứng tỏ sự biến đổi của phân tử isoprene trước khi polymer hóa. Hai nối đôi tự mở ra, kế đó một sự sắp xếp trở

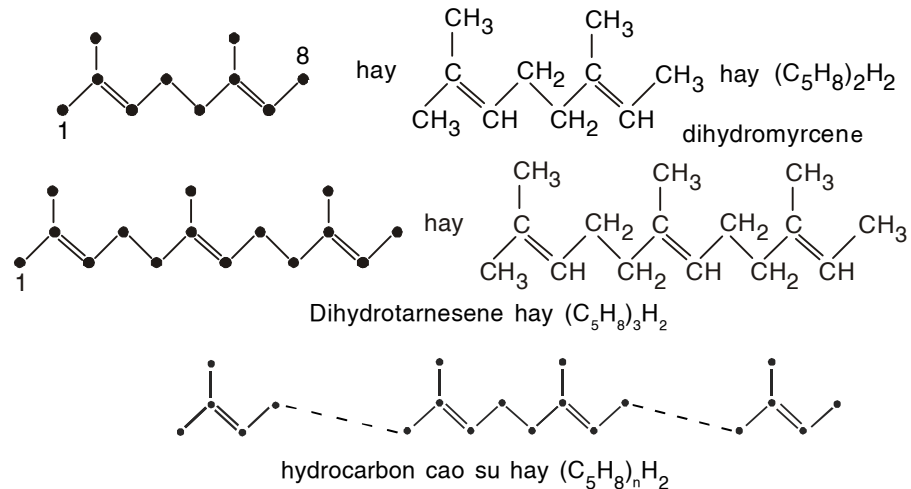
lại đưa tới tạo thành một nối đôi ở giữa, trong lúc các carbon ở bìa (vị trí 1,4) đều có một hóa trị tự do, chúng có thể phản ứng với một phân tử khác:

- Cơ chế phản ứng của 2 hay nhiều phân tử isoprene:



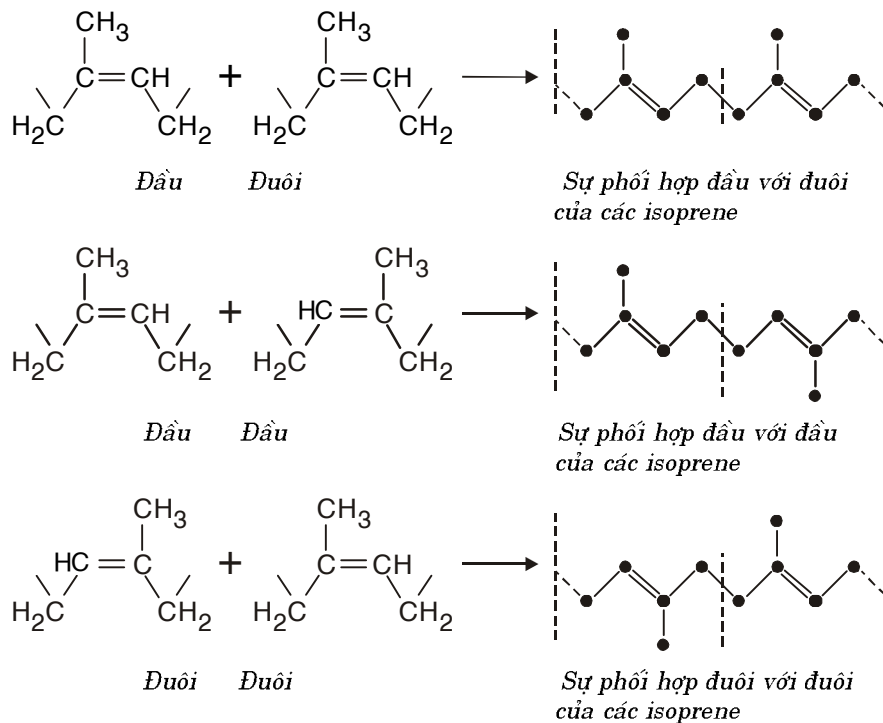
(carbon 1,8 đều linh động và có thể gắn nối với 1 phân tử isoprene khác).

- Chuỗi polyisoprene tương tự với chuỗi cao su thiên nhiên:



Quá trình polymer hóa isoprene và chuỗi polyisoprene

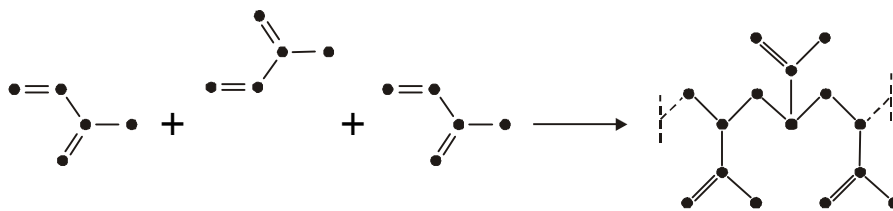
Lược đồ này giả thiết một sự định hướng tối ưu của các nhóm đơn phân tử isoprene; sự định hướng của các nhóm này có thể được thực hiện theo 3 kiểu phối hợp tự phân phối ở phân tử cuối cùng theo các định luật Hassard (xem lược đồ sau).



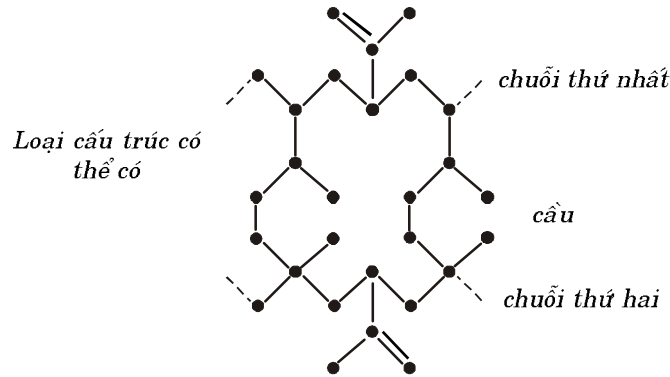
Polymer hóa của isoprene (loại polymer hóa đưa tới nguyên tắc có phân tử dài).

Ngoài ra, ta có thể hiểu là có kiểu polymer hóa isoprene khác không đi tới cơ cấu phẳng nữa, mà là mạng lưới ba chiều (tridimensionnel): (xem lược đồ sau)

Giai đoạn I: đa phân hóa theo chiều dài:



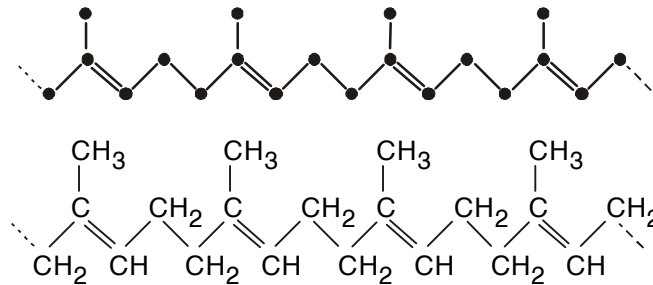
Giai đoạn II: sự lập cầu nối giữa các chuỗi:



Các polymer hóa của isoprene
(loại polymer hóa đi tới có một cấu trúc mạng lưới)

I. Vị trí của nối đôi:

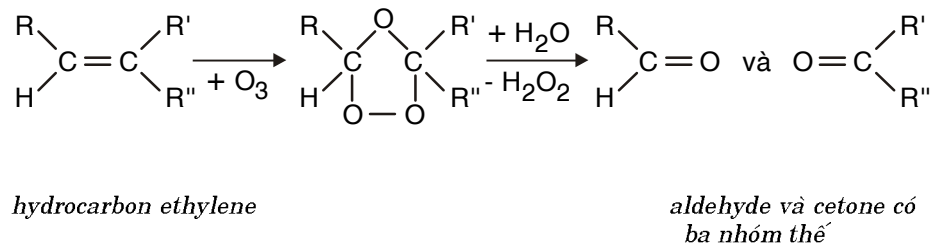
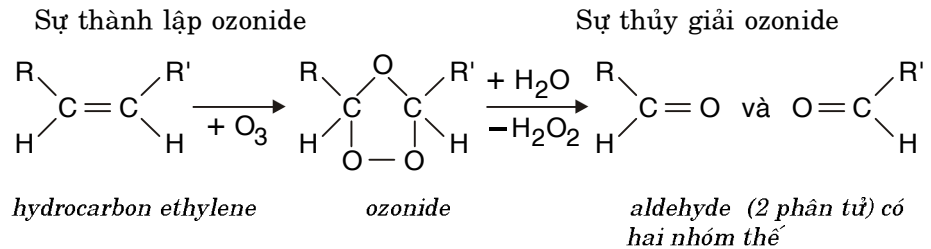
Sau khi xét qua các cấu trúc polyisoprene khác nhau có thể có được, cốt yếu chứng minh qua các sự kiện thực nghiệm giả thuyết về cấu trúc chu kỳ đều đặn của cao su (hình sau đây)



Cấu trúc cao su

Ta chứng minh về một kiểu mẫu đại phân tử có thể diễn tả được qua các khảo cứu của Harries về sự khử ozone của cao su. Ta biết rằng các hợp chất chưa no có thể gắn một phân tử ozone vào mỗi nối đôi tạo thành các peroxide vòng, kiểu đặc biệt gọi là ozonide. Nung nóng với nước, các ozonide này sẽ phân tích cho

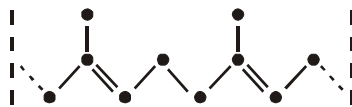
ta H_2O_2 (hydroperoxide) và các aldehyde hay cetone (xem hình như sau):



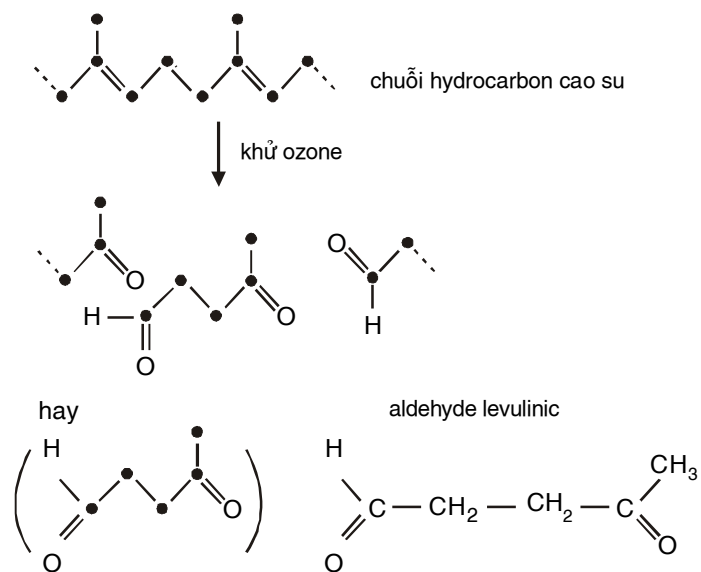
Sự thành lập ozonide và khử ozone

Sự nhận rõ các chất sinh ra từ việc phân tích đã giúp tái lập lại phân tử ban đầu, các nối đôi đứng trước đặt vào giữa các nguyên tử carbon biến đổi thành nhóm carbonyl.

Trong trường hợp cao su, Harries chỉ tìm thấy các dẫn xuất levulinic aldehyde, acid và peroxide của acid. Như vậy cao su ứng với chuỗi isoprene mà trong đó mọi nhóm “isoprene” đều chọn hướng đều đặn, acid và peroxide là những chất sinh ra từ sự oxy hóa aldehyde (xem hình sau):

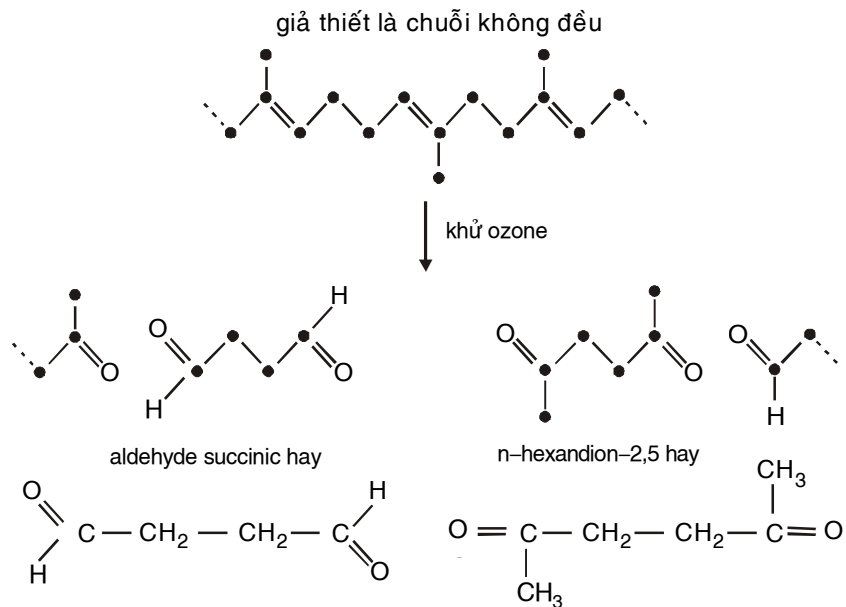


Chuỗi hydrocarbon cao su



sự khử ozone một polyisoprene có phương đều

Nếu sự định hướng của các nhóm isoprene là không đều, sự phân tích ozonide sẽ cho ra aldehyde succinic và acetonylacetone (hay n-hexanedion-2,5) (xem hình sau):



sự khử ozone một polyisoprene có phương không đều

Nay, người ta chỉ thấy những chất sinh ra này (ngoài các dẫn xuất levulinic) có ở sự phân hủy các polyisoprene nhân tạo sơ cấp. Theo những kết quả này, sự polymer hóa có thể đưa tới (nếu không có sự định hướng thích hợp) một đại phân tử trong đó các nhóm isoprene sẽ ở nhiều hướng khác nhau, trong lúc sinh tổng hợp lại cho một cấu trúc chu kỳ đều.

Sự xác định cấu trúc qua khử ozone cũng đã được áp dụng rộng rãi cho nghiên cứu cao su nhân tạo.

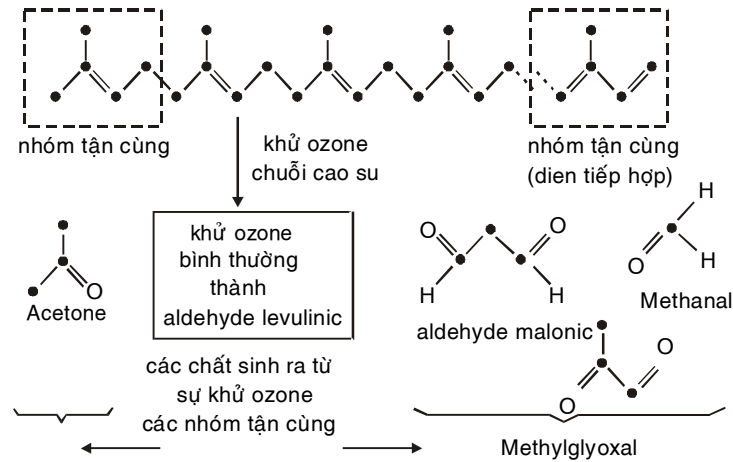
II. Nhóm tận cùng:

Như vậy phân tử cao su mạch thẳng đơn là kết quả của sự kết hợp một số dư isoprene nào đó. Nhưng sự trình bày này lại tập trung vào vấn đề nhóm tận cùng.

Ta có thể tưởng tượng ra nhiều cấu trúc khác nhau, chẳng hạn với sự dời chỗ của một hydrogen từ đầu này đến đầu kia chuỗi và sự thành lập một hệ thống nối đôi tiếp hợp ⁽¹⁾.

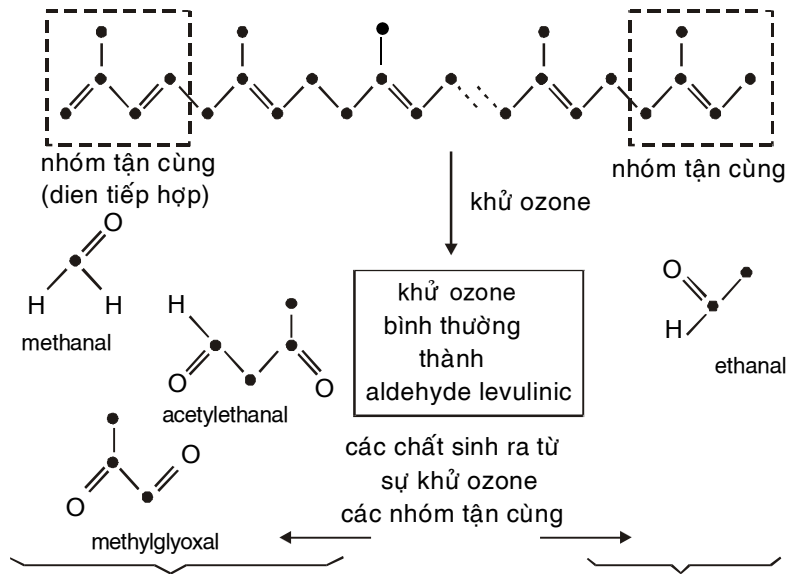
Thí dụ butadiene và isoprene là những hydrocarbon có nối đôi tiếp hợp: (1) (xem hình sau đây):

– Cấu trúc 1: (nhóm tận cùng của hydrocarbon cao su)



1. Người ta cắt nghĩa một hệ thống nối đôi tiếp hợp là một hệ thống được tạo bởi hai nối đôi cách nhau bởi một nối đơn.

- Cấu trúc 2: (nhóm tận cùng của hydrocarbon cao su)



Qua hình trên, chúng tỏ sự khử ozone phải cung cấp (ngoài aldehyde levulinic):

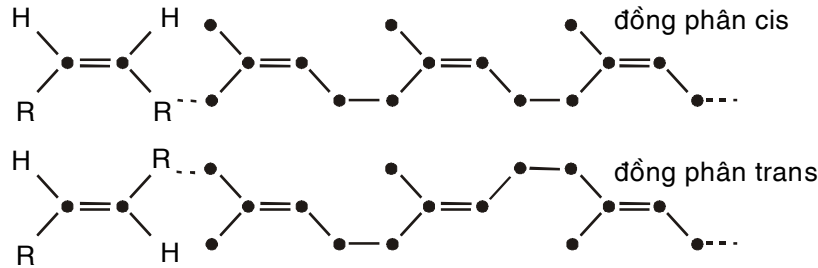
- Đối với cấu trúc 1: acetone, aldehyde malonic (chất sinh ra mà tổng hợp chưa thực hiện được), methylglyoxal và methanal (aldehyde formic);

- Đối với cấu trúc 2: methanal, methylglyoxal, ethanal (aldehyde acetic) và acetylethanal.

Như vậy xác định cả chất lẫn lượng các chất sinh ra được, theo lý thuyết, phải giúp lập được bản chất của các nhóm tận cùng, cũng như cấu trúc đầy đủ của hydrocarbon và phân tử khối của nó. Nhưng cho đến nay, một cuộc phân tích như thế không thể có được, cả đến thực hiện với cao su đã tinh khiết hóa triệt để và thực hiện một cách cẩn thận. Nó giải thích qua sự kiện các nhóm chỉ tương ứng với một tỉ lệ bách phân cực nhỏ trong tổng khối phân tử.

III. Cơ cấu lập thể:

Sự hiện diện của các nối đôi ở chuỗi giúp tiên liệu có một đồng phân cis-trans: (đồng phân hình học):



Đồng phân lập thể cis-trans của polyisoprene

Đồng phân này giải thích sự khác biệt giữa cao su, gutta-percha và balata⁽¹⁾, là những chất có cùng công thức nguyên (C_5H_8)_n.

Dạng cis tương ứng với cao su, dạng trans ứng với gutta-percha và balata. Các polyisoprene tổng hợp thu được gần đây cũng như hydrocarbon cao su thiên nhiên đều có cấu trúc dạng cis (cis - 1,4 - polyisoprene).

D. PHÂN ĐOẠN VÀ PHÂN TỬ KHỐI

I. Cao su "SOL" và cao su "GEL":

Nếu nói qua về cấu trúc phân tử cao su thì hãy còn chưa đủ, vì mọi tính chất của cao su sống⁽²⁾ không phải chỉ được giải thích như thế.

Ngâm vào một dung môi, cao su sống sẽ nở; kể đó nó sẽ tự tách ra một phần tan và một phần không tan, hiện tượng đặc biệt thấy rõ là với dung môi ether ethylic. Vài tác giả đã thấy đó là hai sự biến đổi của hydrocarbon, khác biệt bởi trạng thái poly-

1. Chất "gutta-percha" và "balata" là 2 chất thiên nhiên tương tự cao su, ta sẽ đề cập trong một chương khác.
2. Ta dùng là cao su sống để chỉ cao su thô chưa qua chế biến lưu hóa nhưng đã trải qua sơ chế từ latex.

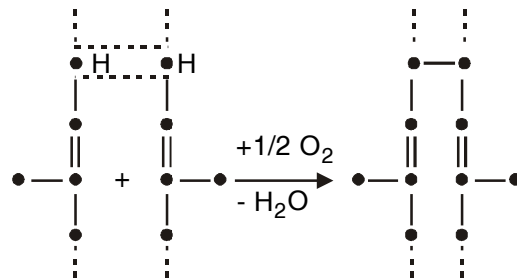
mer hay kết hợp của chúng, mà chúng được gọi là cao su “sol” (phần tan) và cao su “gel” (phần không tan).

Nhưng, nếu việc phân đoạn thực hiện có sự hiện diện của oxy- gen, cả đến với số lượng nhỏ, sự tăng lớn của phần “sol” thực sự là bất định. Ngược lại nếu ta thực hiện cẩn thận tránh oxygen, chủ yếu phần tan chỉ tùy thuộc vào trạng thái oxy hóa của vật liệu trước khi xử lý. Kemp và Peters đã chứng minh phần tan tăng theo một cách nghiêm ngặt của việc xử lý có oxygen.

Trong trường hợp thứ nhất, chức năng của oxygen có thể là phá vỡ các cầu nối giữa một số phân tử cao su nào đó. Hiện tượng ngược lại được nhận thấy: ở vào điều kiện nào đó (chẳng hạn, tác dụng của ánh sáng trong khí trơ, hay của vết oxygen cực nhỏ) phần tan có thể trở thành phần không tan. Người ta giải thích sự kiện này qua sự thành lập cầu nối giữa các phân tử hydrocarbon khác nhau. Các nối liên phân tử này có thể là kết quả của sự khử hydrogen dưới ảnh hưởng của oxygen, của sự gắn oxygen giữa hai phân tử hay của sự thành lập trực tiếp cầu nối bởi hoạt tính nối đôi (xem hình sau đây). Chủ yếu đây là một hiện tượng liên kết với hiện tượng lưu hóa.

Giả thuyết về sự thành lập các cầu liên phân tử.

– Kết quả từ sự khử hydrogen:

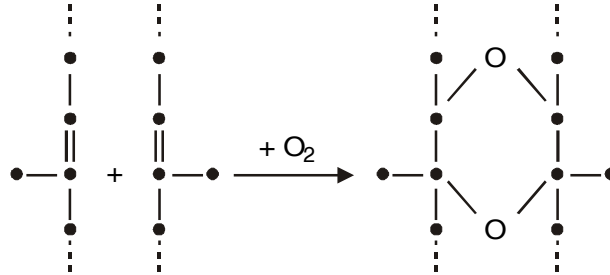


2 phân tử hydrocarbon cao su

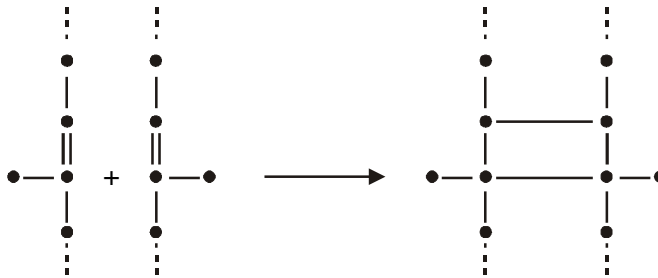
phân tử cặp đôi
bởi cầu đơn

- Kết quả của sự gắn oxygen:

(một phân tử oxygen gắn vào 2 nối đôi)



- Kết quả của hoạt tính nối đôi:



Như vậy ta có thể hiểu lịch sử trước đây của các mẫu thử nghiên cứu đã giữ một vai trò chính ở các kết quả đạt được trong những cuộc thử nghiệm hòa tan phân đoạn mà nhiều nhà khoa học thực nghiệm đã tiến hành. Chủ yếu, ta nên nhớ cao su thô không phải là một polymer đã xác định được rõ rồi, mà là được tạo bởi hàng loạt polymer đồng chủng thường hay biến đổi không nhiều thì ít, ta không thể nào đoán chắc được ở vài thí nghiệm oxygen gắn vào phân tử để gây phân hủy.

II. Phân tử khối:

Như ta đã nói qua, trị số có được trong việc xác định phân tử khối cao su rất biến thiên: ít nhất là 10.000 đến hơn 400.000, tùy theo quá trình xử lý. Ta cũng nên lưu ý tới các phương pháp dùng để đo phân tử khối.

II.1. Phương pháp đo:

Trong các phương pháp đo, phép nghiệm lạnh không thể áp dụng đo số lượng mol của đại phân tử được, một phần vì độ hạ băng điểm (tỉ lệ nghịch với phân tử khối) rất thấp và một phần vì chất bản mà vật liệu giữ ở trong không tránh khỏi có ảnh hưởng nổi bật.

Các phương pháp chính dùng để đo phân tử khối cao su là phép đo thẩm thấu, phép đo độ nhớt, phép siêu ly tâm và khuếch tán ánh sáng; mà thường hơn cả là đo thẩm thấu và độ nhớt.

Phép đo thẩm thấu:

Theo nguyên tắc, trị số của phân tử khối M được suy từ phương trình Van't Hoff: $\pi(M/C) = RT$, với π là áp suất thẩm thấu và C là nồng độ cao su tính theo g/lít.

Đặt $RT = K$, ta có:

$$\pi = K \frac{C}{M} \qquad M = K \frac{C}{\pi}$$

Công thức này chỉ áp dụng được nếu M tương đối nhỏ. Khi M đạt tới trị số nào đó, ta nhận thấy áp suất thẩm thấu theo một định luật khác mà ta có thể đưa vào dạng $\pi = aC + bC^2$. Thông số a chỉ tùy thuộc vào phân tử khối M , thông số b tùy thuộc vào dạng của phân tử và bản chất của dung môi. Tuy nhiên ta biết rằng π/C tiến tới một trị số giới hạn (độc lập với dung môi đã chọn) khi C tiến tới zero (0).

Lưu ý là áp suất thẩm thấu π_0 thì ứng với nồng độ cao su là zero.

Phép đo độ nhớt:

Với hàng loạt polymer đồng chủng (polystyrene, polyoxymethylene v.v...) Staudinger nhận thấy độ nhớt của dung dịch thay đổi theo phân tử khối. Ông đã thiết lập định luật về độ nhớt như sau:

$$\eta_{sp} = K_m C_{gm} M$$

với: $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \frac{C}{C_{gm}} = \frac{M}{n}$

trong đó M là phân tử khối, n là độ polymer hóa, η là độ nhớt riêng của dung dịch, η_0 độ nhớt của dung môi nguyên chất, η_{sp} tỉ nhớt của hợp chất đại phân tử, C_{gm} nồng độ của dung dịch (đối với cao su tính theo nhóm isoprene/lít), C nồng độ của dung dịch (tính theo g/lít) và K_m là một hằng số thực nghiệm.

Định luật này đã đưa tới nhiều cuộc tranh luận. Theo những cuộc khảo sát gần đây, hình như định luật này chỉ áp dụng cho các phân tử dạng chuỗi cấu trúc mạch thẳng, chưa phân nhánh.

Các sai số được xét giữa phương pháp xác định về độ nhớt và xác định về thẩm thấu đã đưa tới ý nghĩ của Staudinger cho phân tử cao su không thể đúng là mạch thẳng đơn mà có thể là có sự phân nhánh nào đó.

Phép ly tâm siêu tốc:

Theo sự hiểu biết về tốc độ kết tủa hay sự quân bình phân phối của các phân tử ở một điện trường mạnh, ta có thể tính được phân tử khối. Phương pháp này đã được Svedberg áp dụng vào protein đã cho được kết quả đáng lưu ý. Nhưng hình thức của các phân tử tham gia vào tốc độ kết tủa ở thí nghiệm đo này còn chưa biết rõ.

Khuếch tán ánh sáng:

Cường độ ánh sáng khuếch tán qua một dung dịch polymer giúp ta xác định được kích thước của các phân tử hòa tan. Do “trạng thái đục của chất lỏng” có hàng loạt nồng độ khác nhau, ta sẽ được trị số của phân tử khối. Các dung dịch khảo sát đương nhiên cần phải loại bỏ mọi chất bẩn.

II.2. Kết quả thực nghiệm:

Người ta thường thực hiện xác định phân tử khối ở những phần có được qua chiết rút cao su bằng dung môi, tránh oxygen

hiện hữu. Trị số trung bình tìm thấy ở phần tan nhất là vào khoảng 50.000, trong lúc trị số phân tử khối trung bình tìm thấy cao hơn 200.000 là ở những phần khuếch tán chậm nhất.

Thí nghiệm cán cao su (có sự phân cắt phân tử do oxygen gây ra) đã làm cho phân tử khối cao su hạ thấp xuống 25.000 hay 30.000; một quá trình cán trộn mạnh hơn hay sự oxy hóa mạnh hơn, phân tử khối hạ xuống tới 10.000 và có thể là kém hơn nữa.

Quan hệ về phân tử khối của cao su “gel” (phần cao su không tan), ta không thể nào định trực tiếp được; Kemp và Perter đã nhìn nhận nó trội hơn 300.000. Trong khi đó, đây không phải “chiều dài” phân tử là điều kiện tính không tan của phần “gel”, mà là có hiện diện của những hợp lực liên phân tử đưa tới thành lập một mạng: công dụng của các dung môi đối cực là làm giảm các hợp lực này ra; và như vậy ta không lấy làm ngạc nhiên là phân tử khối thấp hơn phân tử khối của phần “sol” nào đó, như ở thí nghiệm của Gee.

Sau đây là bảng thí dụ về kết quả thực nghiệm:

Bảng III.3: Thí dụ về phân tử khối cao su

Bản chất cao su		Phân tử khối trung bình	Độ đa phân hóa trung bình
PHÂN ĐOẠN MỘT CAO SU CRÉPE	- phần tan nhiều	50.000	730
	- phần tan ít...	210.000	3.000
	- toàn bộ phần tan	150.000	2.200
	- phần không tan...	330.000	4.800
- Cao su đã nhồi cán (15 phút ở 35°C...)		38.000	560
- Cao su nhồi cán và oxy hóa mạnh...		12.000	170

Nếu ta cũng kể tới các trị số nào đó của phân tử khối tìm thấy qua phép ly tâm siêu tốc và các trị số này vượt hơn 400.000, thì ta thấy là số nhóm isoprene tạo thành chuỗi phân tử cao su có thể thay đổi giữa 150 và 6.000 tùy theo điều kiện.

E. CAO SU KẾT TINH KHẢO SÁT VỚI QUANG TUYẾN X

I. Tinh thể cao su:

Người ta đã kết tinh được tinh thể hydrocarbon cao su, nhất là quá trình thực hiện của phòng thí nghiệm “Bureau of Standards” (Quản lý chất lượng). (Washington Mỹ).

Cao su nguyên chất được phân thành hai phần, phần tan và phần không tan trong ether. Làm lạnh một dung dịch loãng (1 phần cao su cho 2.000 phần ether) xuống tới -65°C (âm 65°C), người ta quan sát thấy có sự xuất hiện của các tinh thể cao su, chúng to lên dần và cuối cùng có dạng hình cầu hợp bởi nhiều hình kim nhỏ.

Độ chảy của các tinh thể này là khoảng 10°C , xác định qua sự biến mất của tính khúc xạ kép (biréfringence).

Sự kiện này phù hợp với phần “sol” (phần tan) bởi vì phần “gel” thì không tan nếu nó không bị oxygen tác dụng. Sau khi hòa tan phần gel, ta cũng sẽ có được các tinh thể tương tự.

II. Cao su “Gel hóa”:

Cao su sống (mủ tờ hay crêpe) có tính đàn hồi và có độ trong vừa phải ở nhiệt độ hơi cao hơn nhiệt độ bình thường. Nhưng nếu nó được để lâu ở kho chứa của những vùng ôn đới, nó sẽ trở nên cứng và đục dần dần (ta có thể thực hiện được bằng cách để vào tủ lạnh); ta gọi nó đã “gel” hóa. Hiện tượng này thấy rõ ở nhiệt độ dưới 10°C . Sự biến đổi này ứng với một cấu trúc vô định hình chuyển qua cấu trúc tinh thể.

Mặt khác, chỉ cần ta làm nóng sơ, cao su gel hóa sẽ trở về trạng thái ban đầu của nó. Theo dõi các lý tính như tỉ trọng, độ cứng hay độ hấp thụ ánh sáng biến thiên theo nhiệt độ lũy tiến, ta nhận thấy các tính gián đoạn tự phát xuất hiện vào khoảng 36°C đến 38°C , đánh dấu chu kỳ gel hóa.

III. Khảo sát với tia X:

Khảo sát tinh thể cao su qua tia X sẽ giúp ta định được sự sắp xếp của các nguyên tử.

Trong các kỹ thuật sử dụng vào việc khảo sát này, kiểu bố trí tinh thể quay tròn cho ảnh trên kính phẳng biểu thị đặc tính qua các vết phân bố trên những đường hyperbol; trái lại, ở phương pháp “poudres” (Debye và Scherrer), các vi tinh thể sẽ hiện diện dưới mọi phương có thể có và ta có được các vòng đồng tâm trên kính phẳng, cường độ nhiễu xạ được phân chia đồng đều trên đó. Nếu các vi tinh thể có một phương đặc biệt, ta có sự kết hợp của hai kiểu bố trí trên: cường độ sẽ được định vị ở khu vực nào đó của vòng tròn đồng tâm và những cung này sẽ tự biểu hiện trên các đường hyperbol của giản đồ tinh thể quay tròn. Đây là trường hợp nói tới nhiều chất có độ polymer hóa mạnh, đặc biệt là các chất sợi như cotton, soie, cellulose.

Cao su ở trạng thái chưa kéo dãn, được một chùm tia X đơn sắc chiếu qua có một giản đồ đặc biệt là giản đồ trạng thái vô định hình với hai vòng đồng tâm.

Ngược lại, ở trạng thái kéo dài, cao su cho một giản đồ sợi biểu lộ qua các vết giao thoa nổi rõ (Katz, 1925).

Mặt khác, cao su “gel hóa” cho các vòng đồng tâm chứng tỏ có sự hiện diện của một số lớn vi tinh thể định phương bất kỳ.

Các điểm giao thoa có được với cao su kéo dãn, nằm đúng vào các vòng mà cao su gel hóa đã cho.

Ngược với trường hợp cao su, khảo sát gutta-percha và balata qua tia X (ở trạng thái bình thường) cho thấy chúng có một cấu trúc tinh thể nhất định biểu thị đặc tính qua một giản đồ tạo từ những vòng đồng tâm. (Mỗi loại chất cho một giản đồ khác biệt).

Đối với cao su, các vết giao thoa xuất hiện bất kỳ bởi sự kéo dài, từ một độ dãn 80%; cường độ của chúng gần như tăng theo độ dãn dài. Với độ dãn 400%, ta có một giản đồ sợi rõ ràng.

Tuy nhiên, đối với sự căng dãn đẳng nhiệt và rất chậm, thì các giao thoa chỉ xuất hiện mờ; trong lúc các giao thoa xuất hiện rõ (có cường độ mạnh) nếu sự căng dãn là đoạn nhiệt và rất

nhanh, thì ở cùng một độ dài. Mặt khác, cơ chế có thể phục hồi được và giản đồ sợi biến mất nếu ta không kéo dài nữa.

Về vị trí của các vết giao thoa, nó không thay đổi khi sức căng tăng lên, chứng tỏ có sự hiện hữu của một mạng không gian nhất định.

Cao su có thể kéo dài được tới 10.000%, bằng cách kéo nhanh, kéo nóng rồi làm nguội dưới lực căng (tức là vẫn kéo dài) liên tiếp. Cao su này được gọi là cao su “racké”.

❖ *Thông tin từ khảo sát với tia X:*

Người ta giải thích sự xuất hiện giản đồ sợi qua sự hiện diện của các yếu tố đặc biệt, không thể đúng là tinh thể được, chúng có sự sắp xếp đặc biệt đều, ít nhất là theo phương của trục kéo dài. Các yếu tố này được gọi là “crystallit” (crystallites).

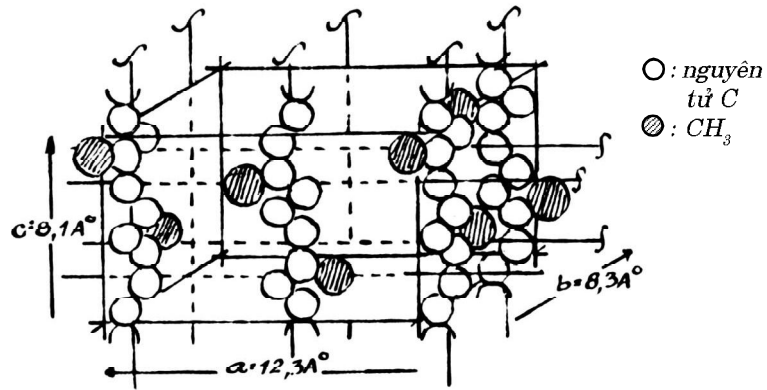
Chúng ứng với sự sắp xếp song song và đều của các isoprene thuộc nhiều phân tử lân cận khác biệt.

Một cuộc thực nghiệm của Hock chứng minh cấu trúc của cao su dưới lực dẫn căng: cao su được kéo dài ở nhiệt độ thường, kế đó ngâm vào không khí lỏng, đập vỡ tiếp đó. Nó cho một khối sợi, tạo từ những chùm song song xuôi theo chiều kéo dẫn. Ngược lại cao su chưa kéo dài và ngâm vào không khí lỏng sẽ tự bể vỡ như thủy tinh thành những mảnh có dạng hoàn toàn không đều.

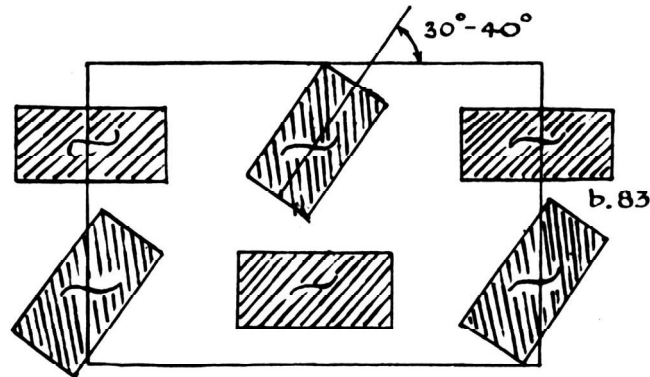
Đơn giản hơn, ta có thể kéo tay một băng cao su và vẫn duy trì dẫn căng; làm nguội dưới một luồng nước, ta sẽ thấy nó bị xé rách một cách dễ dàng (như xé tờ giấy) theo chiều dài.

Mặc dù cải thiện về kỹ thuật, các giản đồ tia X có được với cao su vẫn tương đối không khả quan và không giúp định được “tính kết tinh”; chắc chắn con người hãy còn dè dặt với vấn đề hiểu hệ thống kết tinh học (cristallographique) là “orthorhombic” hay là “monoclinic”, mắt monoclinic có lẽ là đúng hơn cả. Theo Meyer và Mark, mắt sơ cấp có chứa 8 nhóm isoprene. Số nhỏ nhóm C_5H_8 này có lẽ không tương hợp với phân tử khối cao su cao; điều này

liên hệ tới sự việc là, các chuỗi bị xoắn thành tròn ốc, giản đồ tia X chỉ cho chu kỳ xoắn ốc này. (hình III.1 và III.2).



Hình III.1: Mất cao su



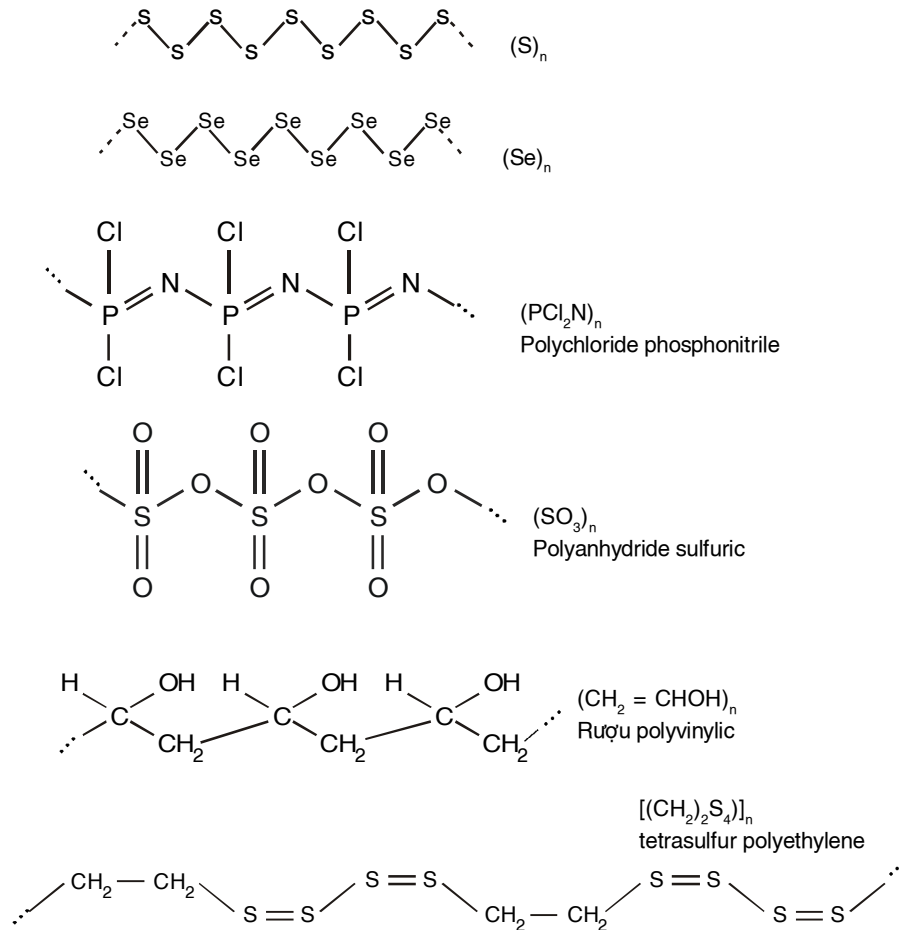
Hình III.2: Lược đồ cắt ngang mất

IV. Cấu trúc phân tử cao su:

Tính chất đặc biệt nhất của cao su là tính đàn hồi của nó; nhiều nỗ lực mong muốn trình bày cấu trúc phân tử cao su và giải thích qua các chất đại biểu nó là có tính đàn hồi cao.

Các thuyết đầu tiên dựa vào khái niệm về cao su “gel” và cao su “sol”, kế đó dựa vào giả thuyết phân tử gấp thành dạng lò xo.

Hiện nay nhờ áp dụng các thuyết tinh học, người ta cho phân tử cao su mạch thẳng dài rối loạn. Thật thế, nếu ta xét những thể khác nhau với cao su nhưng cũng có tính đàn hồi như polymer lưu huỳnh hay selenium mềm, polychloride phosphonitrile, rượu polyvinylic... (hình III.3), ta thấy những chất này có duy nhất một điểm chung: chuỗi đại phân tử mạch thẳng (filforme).



Hình III.3: Vài chất vô cơ và hữu cơ có tính đàn hồi.
Về thuyết đàn hồi ta sẽ nói rõ hơn vào một chương khác.

CHƯƠNG IV

HÓA TÍNH CỦA CAO SU

Dù vài chi tiết về cấu trúc cao su hãy còn chưa định rõ, nhưng bản chất alken (alcen, olefin) của hydrocarbon cao su thì không còn gì nghi ngờ nữa. Như vậy theo nguyên tắc, hóa tính của nó sẽ ứng với các phản ứng đặc trưng của các dẫn xuất ethylene. Tuy nhiên, ta không nên quên có vài sự việc ngẫu nhiên gây rắc rối tới sự kết hợp của hydrocarbon này.

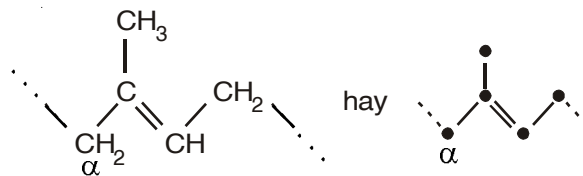
Cao su không phải là nguyên chất thuần trong tự nhiên và hơn nữa nó rất khó mà tinh khiết hóa được. Nó có chứa từ 6% đến 8% chất ngoại lai khác nhau có thể tham gia vào phản ứng. Theo nguyên tắc ta phải tinh khiết hóa để có được cao su nguyên chất (xem chương III), nhưng phân tử khối hãy còn chưa định rõ được và cao su luôn luôn bị oxygen tác dụng ít nhiều. Ta có thể nói cao su chính là một hỗn hợp của các polymer phức hợp và của chất phân hủy. Các chất sinh ra từ phản ứng thường khó mà biểu thị hóa tính cho chính xác được và để theo dõi các biến đổi này ta phải dựa vào sự thay đổi về hình dạng và về lý tính.

Xét cơ cấu phân tử cao su và một số lớn nối đôi mà nó chứa, ta thấy nó có thể xảy ra các phản ứng cộng, thế, hủy, đồng phân hóa, đồng hoàn hóa và polymer hóa (phản ứng trùng hợp). Tuy nhiên, ta khó mà phân biệt cho đúng loại phản ứng nào vì vài trường hợp có thể đưa tới nhiều loại phản ứng cùng một lúc.

A. PHẢN ỨNG CỘNG

Phản ứng cộng của hydrocarbon cao su hiếm khi thực hiện được một cách đơn giản. Ngoài chất phản ứng bình thường gắn vào nối đôi, ta còn phải tiên liệu có các phản ứng phức tạp cần loại trừ, như trường hợp phản ứng cộng có sự tham gia của oxy-gen trong không khí không tránh được.

Các nối đôi không phải là những điểm nhạy duy nhất của chuỗi hydrocarbon cao su: các nhóm $-\text{CH}_2-$ ở gần carbon nối đôi mang $-\text{CH}_3$ cũng có thể dự vào phản ứng thế, kể cả phản ứng đồng phân hay đồng hoàn. Những nhóm $-\text{CH}_2-$ này còn được gọi là nhóm “ α -methylene” (hình IV.1).



Hình IV.1: Nhóm α -methylene

Sau hết, ta bao giờ cũng phải tiên liệu có một số nối đôi nào đó không nhạy với phản ứng cộng bình thường.

I. Cộng hydrogen (hydrogen hóa).

Từ năm 1869, Marcellin Berthelot đã áp dụng vào cao su phương pháp cổ điển của ông, khử các hợp chất chưa no (chưa bão hòa) bằng acid iodine hydride. Nung nóng hỗn hợp acid và hydrocarbon tới 280°C trong suốt 20 giờ, ông thu được một chất nhầy, no hoàn toàn và không có chứa iodine. Tuy nhiên như các thực nghiệm của Staudinger chứng minh sau này, chất này không tương ứng với công thức lý thuyết của cao su hydrogen hóa (C_5H_{10})_n: hàm lượng carbon thì cao hơn và hàm lượng hydrogen thì thấp hơn, do có sự tạo vòng. Như vậy chất mà Berthelot có được gọi đúng là hydrocyclo cao su.

Về phản ứng trực tiếp của hydrogen với cao su đã được nhiều

người nghiên cứu, nhất là Staudinger, Pummerrer và Harries. Người ta thường hòa tan cao su vào một dung môi và lọc sạch các chất bản thiên nhiên để tránh chúng bị phân hủy. Tổng quát, phải nung nóng nhiều giờ ở nhiệt độ khá cao (150°C đến 280°C) dưới áp lực khí hydrogen mạnh, có một tỉ lệ lớn chất xúc tác hiện diện (Pt, Ni). Nhưng ta có thể nói khó mà ngăn cản được phản ứng hủy và phản ứng đồng hoàn xảy ra cùng một lượt và chỉ là ở các điều kiện hoàn toàn đặc biệt ta mới có thể có được cao su hydrogen hóa vẫn còn có phân tử khối lớn, từ 80.000 đến 90.000 chẳng hạn. Trong trường hợp này, ta có chất thể đặc, vẫn còn giống cao su và có tính đàn hồi; do cấu trúc paraffinic của nó, chúng chịu được oxy hóa và không thể lưu hóa được nữa. (hình IV. 2)

Trong thí nghiệm hydrogen hóa cao su, do thường có sự phân hủy phân tử rất mạnh, nên chất sinh ra thường là chất khối nhầy hoặc giống như dầu.



Hình IV.2: Cao su hydrogen hóa (C_5H_{10})_n (cơ cấu có lẽ đúng)

II. Cộng halogen (halogen hóa)

Các halogen (fluorine, chlorine, bromine và iodine) đều có thể phản ứng với cao su, nhưng sự kết hợp của chúng tuần tự có một khác biệt rõ rệt.

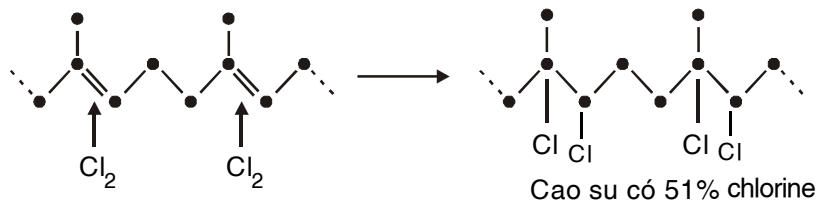
II.1. Fluorine (F_2):

Phản ứng của nguyên tố này được tiên liệu là phản ứng phức tạp. Cho đến nay vấn đề không được nghiên cứu nhiều và ta chỉ có thể đề cập tới một bằng chứng của "I.G Garbenindustrie và Nielsen" nói tới công dụng của fluorine, pha loãng với khí trơ để điều tiết tác dụng của nó, và có được các chất chứa tới 30% fluorine.

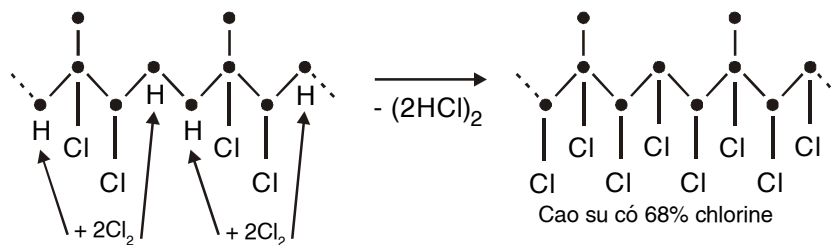
II.2. Chlorine (Cl_2):

Tác dụng của chlorine vào cao su đã được nghiên cứu rất nhiều.

Theo nguyên tắc, mỗi phân tử Cl_2 phải gắn vào mỗi nối đôi cho ra cao su có 51% chlorine: $(\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2)_n$

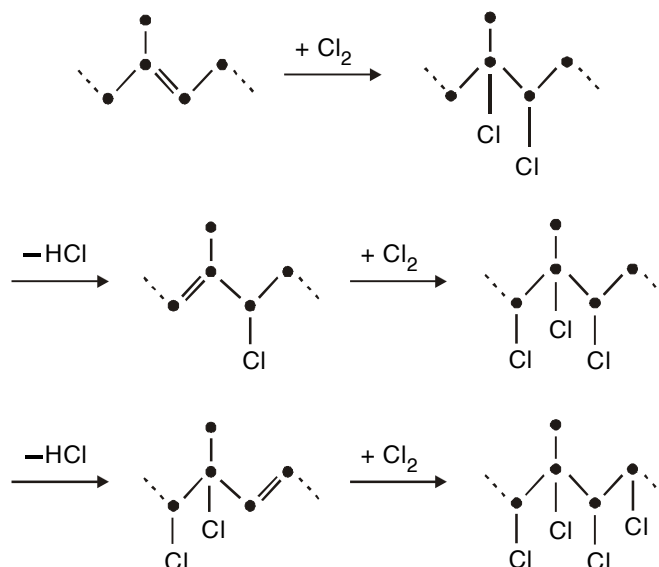


Nhưng thực ra, nếu ta cho chlorine tác dụng với cao su cho đến khi phản ứng ngừng lại, dẫn xuất chlorine hóa có được lại chứa tới 68% chlorine, ứng với dẫn xuất tetrachlorine hóa $(\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4)_n$. Điều này chứng tỏ vừa có phản ứng cộng vừa có cả phản ứng thế, do có khí hydrogen chloride thoát ra:

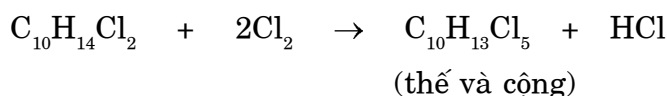
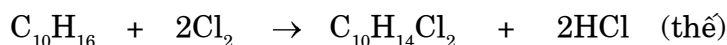


Từ năm 1888, Gladstone và Hibbert đã chú ý tới sự tạo thành khí hydrogen chloride và cho biết như vậy lần lượt phải có phản ứng cộng và thế. Năm 1923, Mc Gavack nghiên cứu hệ thống dây chuyền phản ứng, sử dụng một kiểu bố trí giúp luôn luôn biết được số lượng chlorine cộng hay thế; kết quả chứng minh giai đoạn của phản ứng vốn là thế, còn cộng không thích hợp. Phân tích chất sinh ra, ông đưa ra công thức $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_7)_n$.

Trong khi đó, cơ cấu của heptachloro cao su như thế gồm 4 nguyên tử chlorine cộng và 3 nguyên tử chlorine thế, đã làm cho các nhà hóa học khó chịu vì không giải thích được sáng tỏ vì sao chỉ có 7 nguyên tử chlorine gắn vào 2 nhóm isoprene thay vì là 8. Kirchhof cũng có được chất sinh ra cuối cùng của quá trình chlorine hóa hợp chất có công thức $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_8)_n$, ông đưa ngay lược đồ như sau, dù rằng trái ngược với việc quan sát thực nghiệm của Mc Gavack:



Công thức này được chấp nhận cho đến khi Bloomfield thực hiện nghiên cứu trở lại chlorine hóa cao su vào năm 1943. Ông hòa tan cao su vào tetrachloro carbon đun sôi lên rồi cho phản ứng với (số lượng thay đổi) chlorine, thực hiện dưới luồng khí nitrogen. Sau phản ứng, ông định phân lượng chlorine không phản ứng và acid chlorine hydride tạo ra và phân giải định lượng chlorine hóa hợp. Để đi tới trình bày các giai đoạn khác nhau của phản ứng qua những phương trình sau đây:



Công thức cuối có hàm lượng 65,4% chlorine, như vậy không ứng với dẫn xuất octochlorine hoá của Kirchhof, cũng không ứng với dẫn xuất heptachlorine hoá của Mc Gavack. Cần nói thêm là Bloomfield đã bỏ tước các thí nghiệm của ông qua các phép đo độ chưa bão hòa: chúng chứng tỏ độ chưa no giảm cùng một lượt với acid chlorine hydride thoát ra. Sự mất độ chưa no này có thể qui

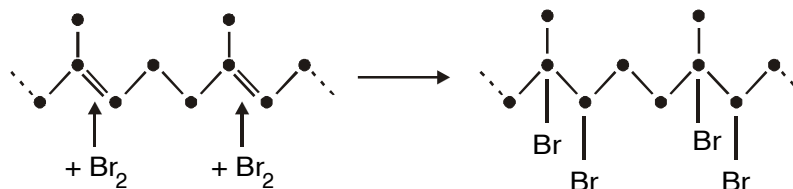
Công thức vòng có lẽ đúng của cao su chlorine hóa (theo Farmer và Bloomfield).

Đồng thời sự đồng hoàn hóa này còn giải thích được các biến đổi về trạng thái vật lý của cao su sau khi chlorine hóa. Cao su chlorine hóa thực sự có dưới dạng cục hay bột màu trắng, nhiệt dẻo. Nó chịu được acid và baz, tan được trong nhiều dung môi, do đó có thể dùng để chế tạo sơn hay vecni chịu được hóa chất.

Cao su chlorine hóa đã được chế tạo có tính cách công nghiệp mà ta sẽ đề cập rõ hơn ở chương dẫn xuất hóa học hay chuyển hóa chất cao su thiên nhiên.

II.3. Bromine: (Br_2)

Tác dụng của bromine đối với cao su cho ra một dẫn xuất nhất định nhiều hơn trong trường hợp của chlorine. Bromine hóa chủ yếu vốn là một phản ứng cộng, chất sinh ra được gọi là tetrabromo cao su ($C_{10}H_{16}Br_4$)_n:

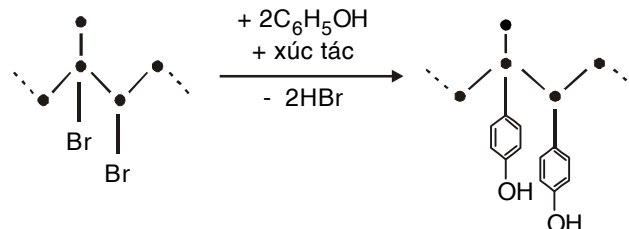


Trái hẳn với cao su chlorine hóa, cao su bromine hóa không cho một ứng dụng nào thực tế, mà hầu như nó được dùng để chế tạo một số chuyển hóa chất có ích về phương diện lý thuyết.

Người ta chế tạo cao su bromine hóa (theo Weber) theo cách hâm bromine bằng một dung dịch cao su chloroform đã làm nguội. Dung dịch này được rót vào cồn và cao su bromine hóa sẽ kết tủa dưới dạng cục. Công thức của chất sinh ra được càng gần giống với công thức lý thuyết bao nhiêu cần phải tránh oxygen hiện hữu bấy nhiêu.

Cao su bromine hóa tan được trong chloroform và tan ít trong các dung môi khác. Nó khởi sự nhiệt phân vào khoảng 60°C có sự thoát khí hydrogen bromide (HBr). Sự phân tích này gia tốc theo

các phản ứng “Fridel và Crafts”. Như chính phenol phản ứng dễ dàng vào khoảng 60°C. Căn cứ theo tính chất và theo sự phân giải, phản ứng có thể xảy ra theo lược đồ:



Dẫn xuất phenyl này là một chất bột vô định hình, tan trong các dung dịch nước hay rượu có xút nhờ các oxyhydril tự do của nó, nhưng không tan trong benzene. Phản ứng này có thể thực hiện được với một số lớn phenol có hiện diện của chloride sắt. Sau hết aniline có thể thay thế phenol và cao su amine hóa có được đem hóa hợp amine bậc 2, rồi hợp với phenol, cho ra hàng loạt phẩm màu nhuộm; người ta cũng đã chứng minh có thể gắn nhiều amine chi phương vào cao su bromine hóa được và có được các dẫn xuất bromo amine hóa.

II.4. Iodine (I₂):

Tác dụng của iodine (iôt) với cao su ít được nghiên cứu tới, nguyên tố này có xu hướng tự hóa thành acid iodine hydride (HI) và bởi thế phải cho các phản ứng đơn giản. Weber cho iodine phản ứng với một dung dịch sulfur carbon cao su, phân giải được một chất bột không tan trong mọi dung môi. Chất sinh ra ứng với công thức $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{I}_4)_n$.

Wijs chứng minh ICl hòa tan trong acid acetic lạnh sẽ tự gắn vào các nối đôi của hydrocarbon cao su, cứ mỗi phân tử ICl cho mỗi nhóm isoprene. Đây chính là nguyên tắc của phương pháp đo “chỉ số iodine” của cao su (phương pháp đã được Kemp cải tiến); với dung dịch sulfur carbon cao su, ta cho thêm vào một lượng dư chất phản ứng Wijs, kế đó cho dung dịch kalium iodide (KI) vào và định lượng iodine giải phóng bằng dung dịch thiosulfate sodium với chỉ thị hồ tinh bột, ta sẽ xác định được mức độ chưa bão hòa rất chính xác.

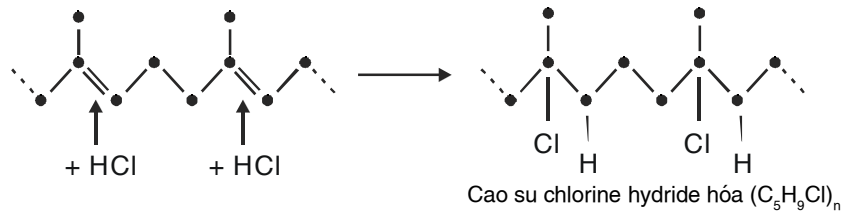
III. Cộng hydracid (tác dụng của hydracid)

III.1. Acid fluorine hydride (HF):

Từ lâu người ta đã xét thấy phản ứng cộng của acid fluorine hydride với cao su ở dạng dung dịch có đi kèm theo phản ứng đồng hoàn hóa quan trọng và cho ra chất khá đàn hồi và rất nhạy thụ với nhiệt. Nhưng vào năm 1956, Tom đã chứng minh ta có thể giảm khử được sự đồng hoàn hóa với điều kiện làm việc ở xylene với nhiệt độ thấp: 65% đến 70% nối đôi được acid fluorine hydride bão hòa. Hợp chất thu được có tính ổn định nhiệt rất cao và cho sản phẩm lưu hóa có tính chất cơ lý tốt, nổ yếu trong hydrocarbon chi phương, chịu ozone rất tốt và thấm thấu khí yếu.

III.2. Acid chlorine hydride (HCl):

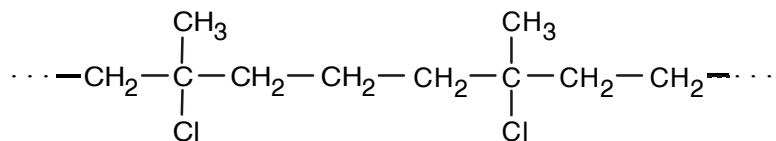
Chất sinh ra từ sự chlorine hydride hóa cao su có vẻ như định rõ nhiều hơn cao su chlorine hóa. Ở điều kiện thích hợp, ta có thể gắn acid chlorine hydride vào cao su, cứ mỗi phân tử cho một nối đôi:



Từ năm 1900, C.O. Weber đã nghiên cứu phản ứng này. Cho một luồng khí chlorine hydride ẩm vào một dung dịch benzene cao su, ông thấy khí này bị hút mãnh liệt vào tiền kỳ phản ứng và trung kỳ phản ứng biểu lộ qua sự giảm bớt đáng kể độ nhớt dung dịch và qua sự hóa nâu của nó. Rót dung dịch này vào rượu, có sự kết tủa một khối chất màu trắng cứng, tự biến đổi nhanh chóng thành bột trắng. Phân giải cao su chlorine hydride này, ông chứng minh thành phần của nó ứng với công thức $(C_5H_9Cl)_n$, tức là cứ mỗi phân tử hydracid gắn vào một nhóm isoprene.

Các công việc về sau của nhiều tác giả khác chỉ nhằm xác

minh kết quả này. (Theo những thực nghiệm gần đây, cơ chế phản ứng phức tạp hơn, cao su chlorine hydride được tạo ra có lẽ qua trung gian chất vòng). Ta cần nói thêm nghiên cứu cấu trúc của cao su chlorine hydride với tia X đã giúp lập luận là acid chlorine hydride tự cộng theo qui tắc Markovnikov,⁽¹⁾ tức là chlorine tự gắn vào nguyên tử carbon mang nhiều nhóm thế. Công thức khai triển của cao su chlorine hydride sẽ là:



Theo một cuộc nghiên cứu có hệ thống về tốc độ chlorine hydride hóa cao su ở nhiều dung môi khác nhau, Van Veersen đã đưa ra một cơ chế giải thích sự thành lập chlorine hydride trong dung dịch, và trong đó bản chất của dung môi sử dụng có tham dự vào; triển khai các khảo sát lý thuyết dựa vào sự hiện hữu của một chất trung gian phức hợp (tương tự với phản ứng cộng hydracid với alken (olefin) đơn giản qua trung gian chất phức hợp), ông chứng minh có thể gắn acid chlorine hydride vào nhũ tương cao su (tức là latex) rất nhanh.

Cao su chlorine hydride chỉ được chế tạo có tính cách công nghiệp là vào năm 1934, xuất hiện dưới tên thương mại là "Pliofilm".

Acid chlorine hydride hóa hợp với cao su sống dưới dạng thô rất kém. Lá crêpe, cả đến cực mỏng, chỉ hút được vài % khí HCl. Cách chế tạo cao su chlorine hydride cổ điển là hòa tan cao su vào một dung môi như chloroform, benzene, dichloroethane hay tetracloroethane, kế đó cho khí chlorine hydride sục vào dung dịch. Dung dịch có thể cho rượu hay acetone vào để kết tủa cao su chlorine hydride. Sản phẩm thô tiếp đó được loại acid chlorine hydride dư ra.

Sử dụng dung dịch cao su có hai bất lợi: dung dịch không thể nào

1 Qui tắc Markovnikov (Markovnikoff): với hệ thống $R \rightarrow \text{CH} = \text{CH}_2$, nếu R nhỏ điện tử, X: sẽ vào C mang R, tức là mang nhiều nhóm thế.

cực đậm đặc được và dung môi phải nên thu hồi mới kinh tế. Người ta đã đề nghị cho khí hydrogen chloride tác dụng với cao su crêpe dưới áp suất 10 atmosphères, có chất xúc tác chloride nhôm (AlCl_3). Một phương pháp khác là ngâm crêpe vào acetate ethyl đã được khí hydrogen chloride bão hòa (ứng với 18–20% HCl), cao su sẽ tự chlorine hydride hóa hoàn toàn trong 36 giờ đến 48 giờ mà không tan.

Tất cả phương pháp chế tạo kể trên đều phải dùng khí hydrogen chloride khô; đó là điều kiện chủ yếu để có được sản phẩm bền. Chế tạo với acid chlorine hydride ẩm, sản phẩm bị nhiệt phân ở 40°C ; với acid chlorine hydride khô, nó bền cho tới hơn 100°C .

Cao su chlorine hydride là một chất cứng màu trắng. Cho dung dịch của nó bay hơi, ta có được một sản phẩm dưới dạng váng mỏng. Cũng như cao su chlorine hóa ta có thể cho chất dẻo hóa (plastifiant) phụ gia vào để tăng tính mềm dẻo của nó. Váng cao su chlorine hydride đem so với cellophane tỏ ra còn tốt hơn cellophane về phương diện nào đó. Đặc biệt cao su chlorine hydride không cảm thụ với ẩm độ và khó cháy. (Ở 100°C , cao su chlorine hydride trở về tính chất đàn hồi của cao su sống).

Khi cao su chlorine hydride được chế tạo bình thường, khảo sát với quang tuyến X chứng tỏ nó có một cấu trúc tinh thể ở nhiệt độ thường. Ở trên 110°C , nó có cơ cấu vô định hình; thí nghiệm kéo dài nó sẽ cho kết quả với một giản đồ sợi. Tóm lại, về phương diện vật lý, có thể nói cao su chlorine hydride ở nhiệt độ thường thì như là cao su gel hóa; và ở trên 100°C , nó như là cao su thiên nhiên ở nhiệt độ thường.

Cao su chlorine hydride tan mạnh trong các hydrocarbon chlorine hóa; nở lúc nguội và tan trong benzene nóng, nở trong các ester nóng và không tan trong rượu, ether và acetone.

Cũng như cao su chlorine hóa, độ nhớt của dung dịch tùy thuộc quá trình xử lý mà cao su phải chịu trước khi chlorine hydride hóa.

Cao su chlorine hydride hóa chịu được acid hữu cơ và chất kiềm. Nhưng ngược lại với cao su chlorine hóa nó nhạy thụ với tác dụng của chất oxy hóa.

Sau cùng ta nói sơ lược qua trường hợp có được cao su chlorine hydride từ latex. Trước hết, ta ổn định latex với một savon cation (như trong bromocetyl pyridinium) hay savon không ion hóa được (như ether oleic polyglycol), kể đó sục khí hydrogen chloride vào nó sẽ tự tan vào serum và ion hóa. Khi serum đã bão hòa, acid chlorine hydride chưa ion hóa sẽ gắn vào cao su.

III.3. Acid bromine hydride (HBr):

Tác dụng của HBr thì khá giống tác dụng của HCl, nhưng chất sinh ra được lại kém bền nhiều hơn. Công thức nguyên của cao su bromine hydride sẽ là: $(C_{10}H_{16}, 2HBr)_n$.

III.4. Acid iodine hydride (HI):

Tác dụng của HI ít được nghiên cứu tới. Hình như nó hóa hợp với cao su không trộn và cho ra một cao su mono iodine hydride $(C_{10}H_{16}HI)_n$ kém bền.

IV. Sự kết hợp với oxygen (oxy): (tác dụng với oxygen)

Oxygen tác dụng với cao su theo nhiều cách khác nhau: nó tham gia vào sự dẻo hóa cao su, nó là nguyên nhân trực tiếp của sự lão hóa cao su, nó gây ra hiện tượng “lưu hóa” ở điều kiện nào đó... (mà ta sẽ đề cập trong từng chương riêng biệt). Tuy nhiên, đúng ra, sự gắn oxygen vào hydrocarbon cao su sáp nhập vào phản ứng cộng được, ta phân biệt nhiều trường hợp tùy theo chất oxy sử dụng.

IV.1. Oxygen (O₂):

Tiếp xúc với không khí, cao su sẽ gắn lấy oxygen ít nhiều⁽¹⁾, nhưng đồng thời có sự phân hủy xảy ra rất quan trọng; kết quả đưa tới tạo thành một hỗn hợp phức tạp các hợp chất định rõ và cấu trúc ít được nghiên cứu tới.

Trong các phản ứng này, lượng oxygen tham gia tương đối

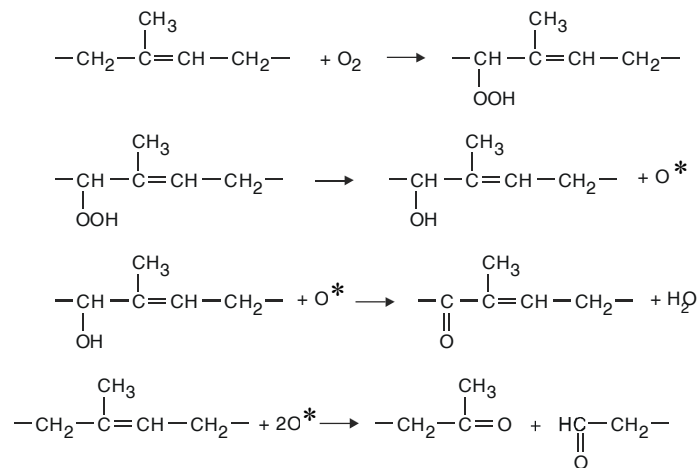
1 Cao su tinh khiết hay nguyên chất bị oxy hóa dễ và nhiều hơn cao su thô do chất kháng oxygen thiên nhiên bị loại bỏ. Tác dụng của oxygen được dễ dàng hơn bởi sự nung nóng cũng như cán cao su.

thấp; trái lại, có sự hiện diện của chất xúc tác oxy hóa như các linolenate mangan, đồng, cobalt, ta có thể chế tạo các dẫn xuất có hàm lượng oxygen cao, thường được gọi trên quốc tế là “Rubbonnes”.

Có 3 loại Rubbonnes chính, ứng với độ oxy hóa khác biệt nhau và phân biệt về chất lượng qua tính hòa tan của chúng trong nhiều dung môi khác nhau. Các sản phẩm này đưa tới việc tìm oxygen gắn vào cao su. Nó có dưới dạng epoxy hay ether, kể đến là chức rượu; số nhóm định chức aldehyde hay cetone và acid (tự do hay ester hóa) thì ít hơn và người ta chỉ tìm thấy oxygen ở trạng thái peroxide còn ít hơn nữa.

Cơ chế thành lập được giả thiết là các nguyên tử carbon methylene trước tiên bị oxygen kích hoạt cho ra hydroperoxide sơ cấp, các hydroperoxide này tiếp theo tiến triển đổi thành nhóm oxygen hóa (như hydroxyl hay carboxyl) và giải phóng oxygen hoạt động, nó sẽ gắn vào các nối đôi cho ra các peroxide hay thường hơn gây ra sự phân cắt chuỗi với sự thành lập (ở các đầu của đoạn) nhiều chức khác nhau. Chẳng hạn ta có:

(dấu hoa thị biểu thị nguyên tử hoạt động)



Còn có nhiều cách có thể có được, như sự kết hợp giữa hai đoạn khác nhau qua sự kết hợp của hai nhóm hydroxyl. Toàn bộ

các khảo sát này đã đưa ra một quan niệm về tính phức hợp của các hợp chất khả dĩ tự tạo ra được và giải thích các khó khăn gặp phải ở cuộc nghiên cứu phân giải các chất oxy.

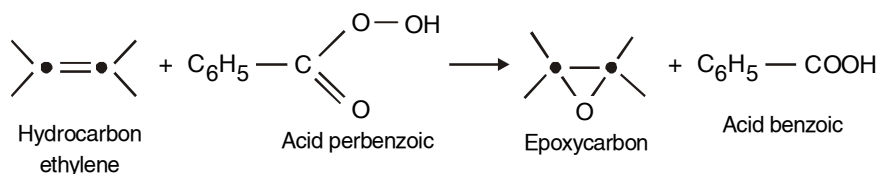
IV.2. $KMnO_4$ (permanganate potassium):

Cho các dung dịch nước $KMnO_4$, có nồng độ khác nhau tác dụng với một dung dịch tetrachloro carbon cao su, ta có hàng loạt chất oxy hóa chứa tới hơn 20% oxygen, mà trạng thái thay đổi tùy theo hàm lượng oxygen từ thể đặc có tính đàn hồi yếu cho tới thể nhựa hóa bột được. Nhưng phản ứng này còn rất phức tạp; là một phần chất sinh ra được tạo bởi chất bão hòa và có oxygen nhiều và một phần được tạo bởi các chuỗi isoprene ngắn vẫn giữ được độ chưa bão hòa của chúng.

IV.3. Peracid:

Có khá nhiều khảo sát tác dụng của acid peracetic, hoặc trực tiếp, hoặc dùng nước oxy già (H_2O_2) có acid acetic hiện diện. Các chất sinh ra từ phản ứng có dưới dạng bột trắng, chưa bão hòa đối với bromine. Cơ cấu của chúng vẫn còn chưa biết rõ; trong khi đó hình như đồng thời với sự tạo lập các chức rượu nhất ở các đoạn, các chức này tiếp đó hầu như bị ester hóa hoàn toàn bởi acetic cho ra một “acetate cao su”.

Trái lại, theo Purmerer, acid perbenzoic phản ứng cho ra một khối nhầy màu trắng, đối với bromine nó tỏ ra no:



IV.4. Tác dụng của ozone (O_3):

Phản ứng của ozone với cao su cho ra các peroxide đặc biệt: ozonide; mỗi phân tử O_3 gắn vào một nối đôi. Ta đã nói về các ozonide này ở chương trước đó.

IV.5. Tác dụng của các chất oxy hóa khác:

Một số chất oxy hóa như peroxide benzoyl, nitrobenzene, chloranil có tác dụng như là lưu hóa cao su mà ta sẽ đề cập trong chương lưu hóa. Những chất oxy hóa khác mà tác dụng của chúng với cao su thì chưa được khảo sát tường tận.

V. Tác dụng của các dẫn xuất nitrogen

V.1. Acid nitric:

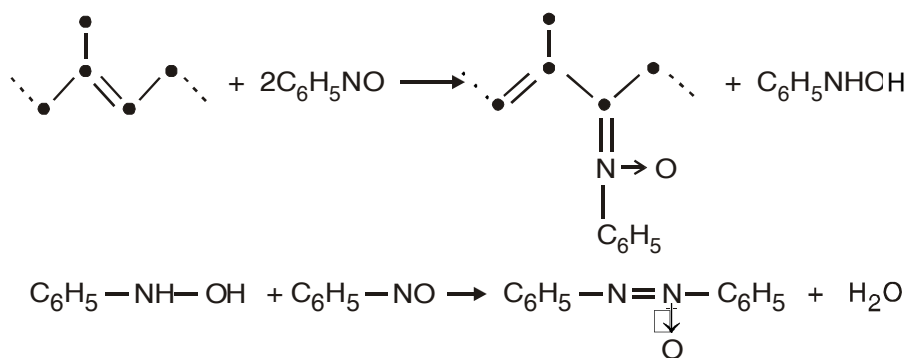
Acid nitric đậm đặc phản ứng mãnh liệt với cao su tạo ra một dung dịch, pha loãng với nước cho ra một chất kết tủa màu vàng. Chất sinh ra này không bền, có thành phần chưa định rõ.

V.2. Nitrogen oxy (N_2O_3 và N_2O_4):

Tác dụng của các nitrogen oxy đã được nhiều người nghiên cứu, cũng cho kết quả khá phù hợp. Một cách tổng quát, với sự gắn nitrogen và oxygen sẽ có sự phân hủy phân tử rất lớn. Một số chất sinh ra được ứng với công thức $C_{10}H_{16}N_2O_3$, $C_{10}H_{16}N_2O_4$, $C_{10}H_{16}N_2O_6$, (trường hợp của N_2O_3 hay N_2O_4).

V.3. Hợp chất nitro hóa:

Các hợp chất nitro hóa cũng có phản ứng với cao su. Trường hợp của nitrosobenzene (nghiên cứu nhiều nhất), phản ứng xảy ra theo lược đồ sau đây:



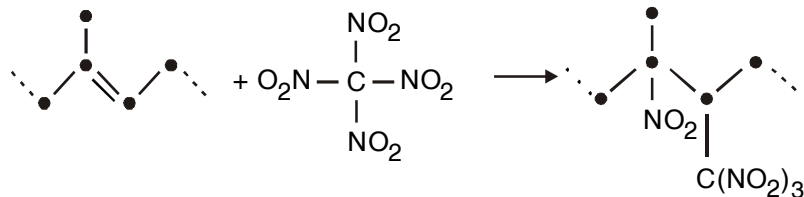
Như vậy để có một phân tử nitrosobenzene gắn mỗi nhóm isoprene, cần phải dùng tới 3 phân tử nitrosobenzene.

Phản ứng cũng xảy ra với o-, m- và p-nitrosotoluene, với ester của acid o-nitrosobenzoic và các baz nitro hóa. Trái lại, phản ứng không xảy ra với nitrosophenol.

V.4. Tác dụng của tetranitromethane:

Tetranitromethane là một chất phản ứng của các nối đôi alken (hay olefin). Với hydrocarbon chưa no, nó cho các hợp chất cộng có thể phân tích dễ dàng. Với dung dịch cao su methylcyclohexan, nó cho ra một sản phẩm cộng hầu như không màu.

Tác dụng của tetranitromethane với cao su theo lý thuyết;



Chất sinh ra này bền, cả đến ở 60 độ chân không. Tùy theo cao su và tùy theo điều kiện chế tạo, tỉ số phân tử tetranitromethane trên nhóm isoprene biến đổi từ 1/4 tới 1/6. Các hợp chất này làm bay màu nước bromine chứng tỏ chúng chưa bão hòa.

VI. Tác dụng của các chất khác

Dù rằng có một số chất khác có thể có khả năng gắn vào cao su qua phản ứng cộng, nhưng ta chỉ có thể đề cập tới một số thí dụ mà thôi.

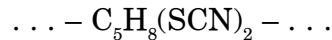
VI.1. Anhydride sulfurous (Anhydrit sulfuro; sulfur dioxide): SO₂

Anhydride sulfurous hóa hợp với cao su ở dạng dung dịch cho ra một số chất vẫn còn tính đàn hồi hay cứng tùy theo hàm lượng lưu huỳnh; bản chất của dung môi ảnh hưởng rất nhiều tới vận tốc của phản ứng. Xử lý qua một dung dịch kiềm, các dẫn xuất này sẽ trở nên tan được trong nước. Ta cũng có thể có được cao

su sulfonic hóa có phân tử khối cao, tan trong nước bằng cách cho thêm vào dung dịch cao su-ether (d.d. đậm đặc) acid chlorosulfonic.

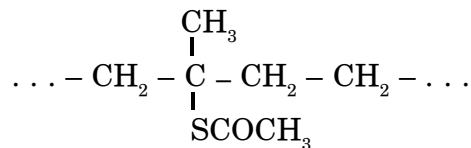
VI.2. Thiocyanogen:

Thực hiện phản ứng ở 0°C không có oxygen và ánh sáng hiện hữu, thiocyanogen phản ứng với cao su ở dạng dung dịch, cho ra một sản phẩm cộng ứng với thành phần:

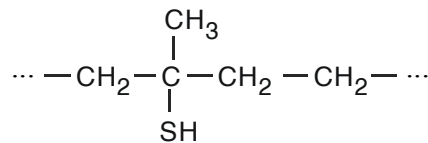


VI.3. Thioacid:

Phản ứng cộng của thioacid xảy ra một cách tương đối dễ dàng. Với acid thioacetic, cần phải chiếu sáng trong nhiều giờ với đèn hơi thủy ngân dung dịch cao su benzene và acid được chứa trong một ống Pyrex kín miệng. Ta có được một chất no, giống như cao su thuần ban đầu. Thioacetate cao su này ứng với:



nếu ta thủy giải trong dung dịch benzene, nó cho ra một chất cứng, có sợi, đó là một mercaptan cao su có thành phần:



VI.4. Acid hypochlorous (axit hypochlorơ): HOCl

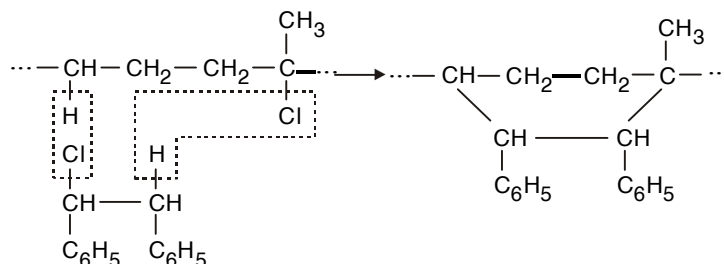
Tác dụng của acid hypochlorous với cao su là đối tượng của những cuộc khảo cứu khá quan trọng.

Cho acid hypochlorous phản ứng với latex, ta sẽ có được một chất bột không tan, màu vàng, ứng với dẫn xuất cộng (C₅H₈ - ClOH)_n chứa tới 29,4% chlorine. Tỷ lệ 29,4% chlorine này ứng với một phân tử HOCl gắn liền vào mỗi nhóm isoprene. Tác dụng của acid hypochlorous với các dung dịch cao su thường cho ra các chất có chứa hơn 29,4% chlorine. Cơ cấu của các hợp chất khác nhau này chưa được nghiên cứu thêm và chưa có một ứng dụng nào trên thực tế.

VI.5. Aldehyde:

Aldehyde có thể phản ứng với cao su cho ra sản phẩm cộng. Chẳng hạn Kirchhof đã chế được một chất bột mà ông gọi là “formolite cao su”: xử lý dung dịch cao su benzene với acid sulfuric đậm đặc, kế đó cho dung dịch formaldehyde 40% vào.

Ta đã biết phenol hay amine có thể gắn vào cao su qua phản ứng Friedel và Crafts như thế nào. Ta cũng có thể ngưng tụ các hydrocarbon phương hương, acid béo, acid chlorine hydride, v.v... Làm việc ở điều kiện đã định rõ, ta cũng có thể gắn các nhóm benzyldiene vào cao su: cho chlorobenzyl vào một dung dịch cao su tetrachloro carbon và rót nhanh chloride nhôm (AlCl_3) như tương cùng dung môi vào; phản ứng xảy ra dữ dội có acid chlorine hydride thoát ra và cuối cùng ta được một chất vô định hình, giòn, có màu trắng. Dưới tác dụng của chloride nhôm, chlorobenzyl cho ra chlorodibenzyl, chlorodibenzyl phản ứng với cao su chlorine hydride tạo bởi acid chlorine hydride gắn vào cao su; do đó ta sẽ có:



Các nhóm methylene của chất lỏng cuối này còn có thể phản ứng với chlorobenzyl hay chlorodibenzyl cho ra các dẫn xuất khác, nhất là hợp chất có công thức nguyên $(\text{C}_{26}\text{H}_{26})_n$ ứng với phản ứng của 3 phân tử chlorobenzyl với 1 nhóm isoprene.

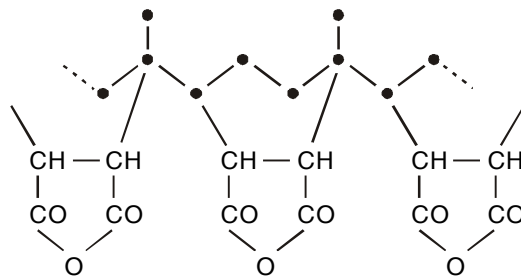
VII. Tác dụng của hợp chất ethylene

Ta đưa tác dụng của hợp chất ethylene vào phần này vì một mặt nó gồm có các đơn phân tử vinylic có thể gắn vào cao su vừa tự polymer hóa cho ra các chuỗi dài ở chung quanh, đến nỗi cơ

cấu có khác biệt nhiều với cơ cấu của nhiều dẫn xuất khác mà ta đã khảo cứu trước đó; mặt khác, phản ứng này thật sự đưa tới được cao su biến đổi mà ngày nay người ta gọi là “cao su ghép” (cao su greffe).

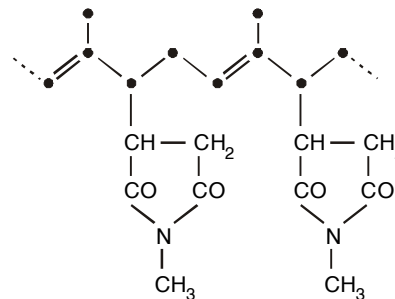
Trước tiên ta khảo sát trường hợp của anhydride maleic và các hợp chất tương tự.

Bacon và Farmer đã chứng minh là nung nóng một dung dịch cao su benzene hay cao su toluene với anhydride maleic có peroxide benzoyl hiện hữu, ta sẽ có được một số chất sợi hay chất nhựa cứng giòn vẫn còn cao su tính, tùy theo tỉ lệ anhydride maleic. Giả thiết là anhydride gắn vào hai nối đôi ở gần nhau của cùng một phân tử cao su:



Hoặc anhydride gắn vào hai nối đôi thuộc hai đoạn xa nhau hơn của cùng một phân tử hoặc gắn vào hai nối đôi thuộc hai phân tử khác nhau, như thế cho ra các vòng phức hợp hơn hay cầu liên phân tử.

Kế đó, Viện Cao su Pháp triển khai phản ứng với nhiều dẫn xuất ethylene khác và cũng đã chứng minh có thể tránh dùng peroxide và chế tạo được chất hòa tan, ở nghiên cứu chủ yếu với N-methyl imide maleic. Trong trường hợp này sự gắn vào không xảy ra ở các nối đôi của cao su mà là ở các nguyên tử carbon α -methylene của nó, như vậy công thức là:



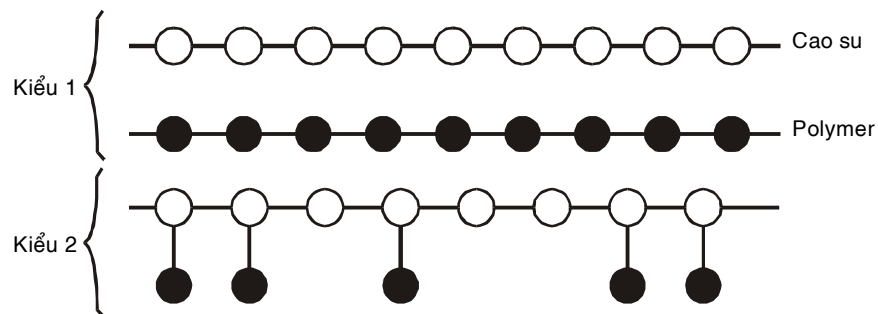
Viện Cao su Pháp cũng cho biết phản ứng có thể thực hiện được ở thể khối, qua việc nhồi cán đơn giản hoặc sự nung nóng có chất xúc tác thích hợp hiện hữu; Rubber-Stichting tiếp đó chứng minh không cần phải dùng chất xúc tác, với điều kiện là nung nóng lên tới 150–200°C trong chân không.

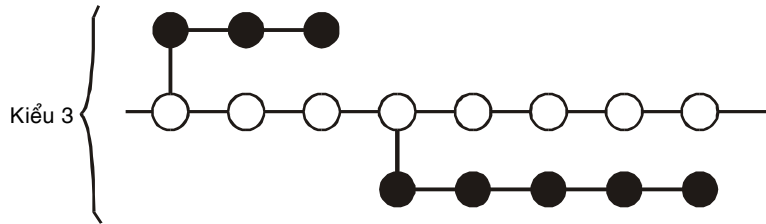
Đương nhiên người ta cũng nghĩ đến các hợp chất ethylene hoạt động khác, nhất là những chất có thể polymer hóa được như là chất đơn phân vinylic. Việc polymer hóa các hợp chất này chỉ đưa tới kết quả thất vọng. Mãi cho tới năm 1941, Viện Cao su Pháp tìm thấy các hợp chất loại này như acrylonitrile, styrolene, ester acrylic, ở điều kiện nào đó có thể gắn các nhóm vào hydrocarbon cao su khi kết hợp với latex. Sự hóa hợp này cũng có thể xảy ra được qua sự nhồi cán, như trường hợp anhydride maleic.

Sự hóa hợp giữa cao su và các hợp chất ethylene hoạt động có vẻ như là một hiện tượng tổng quát, có thể thực hiện loại phản ứng này ở các điều kiện vận dụng theo thường lệ khác nhau, tức là ở dạng dung dịch, ở dạng khối hay dạng nhũ tương.

Từ đó, phản ứng trở thành đối tượng nghiên cứu rất quan trọng đặc biệt nhất là ở các phòng thí nghiệm của “British Rubber Producer’s Research Association”. Nhưng ở đây chúng ta chỉ nhận định tổng quát về vấn đề này (ta sẽ nói tiếp trong chương khác).

Theo nguyên tắc, ta cho tác dụng với một chất xúc tác để gây polymer hóa chất đơn phân, đồng thời gắn vào cao su. Như vậy theo điều kiện làm việc có ảnh hưởng tới tốc độ tuần tự polymer hóa và qui trình gắn vào, ta nhận thấy có thể có được 3 loại kiểu sản phẩm như lược đồ sau đây:





Kiểu 1 là một hỗn hợp đơn giản cao su và polymer. Ở kiểu 2, cao su cản trở polymer hóa và chất đơn phân tử gắn vào cao su theo từng phân tử riêng lẻ. Ở loại kiểu 3, phản ứng đưa tới thành lập nhánh bên ngắn hay dài; chính kiểu này mà người ta giả thiết có lợi thật sự nhiều nhất.

Các khảo cứu tương tậm như vậy là dựa vào kỹ thuật polymer hóa và dựa vào sự xác định cơ cấu phân tử của những chất tạo thành.

Về điểm thứ nhất, trước khi đưa monomer ít tan trong cao su vào latex thì chỉnh pH đến trị số thích hợp nếu hệ xúc tác dùng có hoạt tính nhạy với amoniac tự do (hay với ion amonium) hoặc phải thực hiện trong môi trường khí trơ nếu trường hợp hệ thống xúc tác sử dụng nhạy với oxygen. Sự hiện diện của cao su có tác dụng làm chậm ít nhiều tới sự polymer hóa của chất đơn phân. Phải tránh dùng dư chất hoạt động bề mặt để chất monomer mới có thể ngấm vào tiểu cầu cao su và như vậy mới phản ứng được với cao su. Với methacrylate, hệ xúc tác được giới thiệu (hoạt tính không bị tác kích bởi amoniac và chỉ tác kích rất ít bởi khí trời) là một hỗn hợp hydroperoxide tertbutyl và tetraethylene pentamine; với styrolene, hệ xúc tác cũng như thế với điều kiện cũng phải cho vào một chất ổn định không ion hóa được. Với acrylonitrile và chlorovinylidene, tăng hoạt hydroperoxide tertbutyl bằng một hệ thống dihydroxyacetone sắt là thích hợp.

Về sự phân giải các chất tạo thành, chủ yếu nó được đưa vào quá trình phân đoạn bằng dung môi giúp tách cao su chưa biến tính ra cao su ghép và polymer tự do. Để phân ly polymer tạo

thành ở ngoài tiểu cầu latex, ta áp dụng phương pháp kem hóa liên tục mới có lợi (lợi dụng sự khác biệt của tỉ trọng và cỡ hạt của các phân tử). Nghiên cứu nhiều đoạn khác nhau và phân tử khối của chúng chứng tỏ các chuỗi ghép (greffées) thường nhất đều có phân tử khối tương đương với phân tử khối mà polymer đã có (nếu nó được tạo thành với tính cách độc lập), phân tử khối của chúng đạt từ 100.000 đến 400.000.

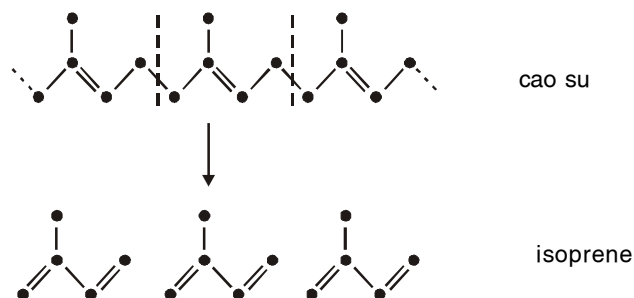
Cao su biến tính (modifié) có được, có vẻ như là nguyên liệu mới có ứng dụng kỹ thuật hữu ích. Ta sẽ nói đến thành phần và đặc tính của cao su biến tính ở một phần đặc biệt khác.

B. PHẢN ỨNG HỦY

Khi cao su chịu một xử lý nào đó, ta nhận thấy độ nhớt dung dịch của nó giảm xuống rất lớn; tức muốn nói có sự phân cắt phân tử dài thành những đoạn ngắn hơn. Do đó người ta gọi có “sự khử polymer hóa” (depolymerisation); thực ra, các phân tử đều là trung tâm của sự oxy hóa và đôi khi của sự đồng phân hóa. Vậy ta có thể gọi là “sự phân hủy”.

I. Tác dụng của nhiệt: (sự chưng khô)

Cao su chịu tác dụng của nhiệt sẽ bắt đầu mềm ra, kế đó biến đổi thành một chất như dầu màu nâu rất nhầy, làm nguội không thể đặc lại được. Có thể nói cao su bị nhiệt phân (vào khoảng 300°C đến 350°C) cho ra isoprene, dipentene và các hydrocarbon có độ sôi cao, nhất là được tạo bởi terpene:



Người ta thừa nhận chuỗi bị phân cắt thành những đoạn nhỏ với sự xuất hiện của các nối đôi. Nhưng các “diene” thành lập như thế đều rất hoạt động và tự hóa hợp với nhau cho ra các hợp chất phức tạp.

Nhiệt phân cao su đã được nhiều nhà khảo cứu thực hiện vào thời kỳ mà con người chuyên tâm xác định cơ cấu của hydrocarbon này. Tuy nhiên, tỉ lệ isoprene ở sản phẩm chưng cất lại là thấp: chẳng hạn 5% theo Bouchardat, 3% theo Harries hay Staudinger. Gần đây, người ta đã tìm được cách tăng năng suất isoprene lên; đạt được trị số từ 50% đến 60% bằng cách cho cao su bị nhiệt phân dưới dạng phần tử nhỏ ở nhiệt độ 700°C đến 800°C, vừa tiếp xúc với một khối kim loại có bề mặt rộng lớn, được tạo bởi mạt đồng hay nickel chẳng hạn, và vừa rút lấy sản phẩm tạo ra được nhờ một luồng khí trơ.

Ta cũng thực hiện nhiệt phân cao su bằng cách cho phản ứng với chloride nhôm hiện diện. Nhiệt phân xảy ra ở nhiệt độ thấp không có isoprene tạo ra. Ta có được các hydrocarbon nhẹ đã bão hòa, có tính chất như xăng và dầu nặng, chủ yếu đã bão hòa. Các sản phẩm này đều giàu hydrocarbon vòng, nhất là dẫn xuất cyclohexan.

Ta cũng biết sự phân tích cao su hydrogen hóa cho ra các sản phẩm hủy tương đối bền, vì chúng không chứa quá một nối đôi. Điều này giải thích vì sao mà con người có ý định chế tạo dầu trơn và xăng từ cao su.

II. Tác dụng của oxygen (O₂):

Tác dụng của oxygen trong không khí với cao su là ngẫu nhiên, nó là nguyên nhân của sự thành lập cao su “sol”. Sự phân hủy bởi oxygen được tìm thấy trong mọi tiến trình nghiên cứu cao su và đặc biệt biểu lộ qua nồng độ oxygen cực thấp. Cao su chịu sự “tự oxy hóa” trước tiên qua sự thành lập peroxide mà các hiệu quả phân hủy đều không phù hợp với lượng oxygen ban đầu.

Tác dụng của oxygen còn tham gia vào hiện tượng dẻo hóa và lão hóa, ta sẽ đề cập ở chương khác.

Tổng quát, cao su sống được nhồi cán ở máy cán sẽ mất đi tính đàn hồi của nó và trở nên dẻo (chính cao su hóa dẻo mới có thể cho các hóa chất phụ gia vào được và định hình được). Oxygen phân cắt phân tử cao su gây ra sự dẻo hóa, chứng minh qua thực nghiệm nhồi cán trong môi trường khí trơ, cao su không hóa dẻo. Oxygen còn ảnh hưởng đến hiện tượng chảy nhựa của cao su sống, cao su trở nên dính và nhầy nhớt.

Sau hết, cao su đã lưu hóa bình thường bị giảm dần tính chất cơ lý của nó và trở thành vô dụng; đó là hiện tượng lão hóa. Nguyên nhân của sự lão hóa này là sự tự oxy hóa: chỉ cần 1% oxygen (tính theo trọng khối) gắn vào cao su đủ làm cho nó trở nên vô dụng hoàn toàn. Hiện nay để làm chậm sự lão hóa này, ta sử dụng chất gọi là chất kháng oxygen (antioxygen, antioxidant) mà ta sẽ đề cập ở chương "Oxy hóa và lão hóa cao su thiên nhiên" và chương "Chất phòng lão".

Ghi chú:

Nếu tác dụng của oxygen bình thường biểu hiện qua sự phân hủy phân tử cao su, thì nó có thể đưa tới hiện tượng nghịch đảo, ở điều kiện đặc biệt nào đó, tức là hiện tượng tăng phân tử khối, mà sau đây là vài ví dụ:

– Nếu ta xử lý (ở điều kiện nào đó) latex với quinone, ferricyanide kali, peroxide benzoyl, ta sẽ có được một sản phẩm có xu hướng tan và trương nở trong dung môi thường sử dụng.

– Nếu ta cho dung dịch cao su chịu tác dụng phóng điện, trong khí hydrogen (không có oxygen), ta sẽ thấy có sự tăng độ nhớt và sự giảm độ chưa bão hòa của cao su; dưới tác dụng của tia tử ngoại hay ánh nắng mặt trời, đặc biệt nhất là không có oxygen hiện diện, ta sẽ thấy xu hướng trở nên không tan của cao su trong dung môi.

Hiện nay người ta giải thích (nhất là giải thích của Staudinger) các hiện tượng này qua sự thành lập cầu liên phân tử, nhờ sự khử hydrogen, hoặc nhờ sự thành lập cầu oxygen, hoặc nhờ sự thành lập trực tiếp cầu nối bởi hoạt tính của các nối đôi (xem giả thuyết về sự thành lập cầu liên phân tử).

Thực ra, các cầu liên phân tử này phải được xem như là hiện tượng lưu hóa hơn là polymer hóa theo sát nghĩa từ. Thực tế, sự lưu hóa biểu hiện đúng qua sự chuyển đổi từ tính chất ưu dẻo, ứng với cao su tan được trong dung môi, đến tính chất đàn hồi ưu việt, ứng với cao su không tan.

C. PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA VÀ ĐỒNG HOÀN HÓA (KẾT VÒNG)

Ta biết cao su thiên nhiên, gutta percha và balata⁽¹⁾ có cùng công thức nguyên $(C_5H_8)_n$. Trong lúc đó chúng lại có tính chất khác nhau rõ ràng và người ta đã chứng minh đó là một đồng phân lập thể (đồng phân cis-trans hay đồng phân hình học).

Nhiều phản ứng của cao su cũng cho ra một số sản phẩm có cùng thành phần bách phân, nhưng tính chất lại khác biệt nhau. Đặc tính chủ yếu của những chất này là có sự giảm thấp độ chưa bão hòa đáng kể, so với cao su lúc đầu.

Sự mất độ chưa no (bão hòa) này được qui vào phản ứng “đồng hoàn hóa” làm xuất hiện các nối nội nhờ vào các nối đôi, với sự thành lập vòng nối liên nhau qua chuỗi carbon. Ta gọi những chất như thế là “dẫn xuất đồng hoàn hóa của cao su” hay đơn giản hơn là “cyclo – cao su”; ở một số tài liệu nào đó, ta cũng gặp chữ cao su đồng phân hóa hay đồng phân cao su, nhưng không nên dùng từ biểu thị này vì có thể hiểu lầm với đồng phân chất thiên nhiên của cao su trong đó không có sự đồng hoàn hóa. (không có phản ứng kết vòng).

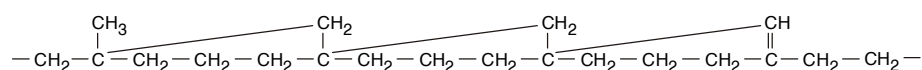
1 Ta sẽ nói về chất gutta percha và balata trong một chương riêng biệt.

Cao su có xu hướng tự lập vòng rất mạnh và như đã nói, ta thừa nhận có các phản ứng phụ bên cạnh phản ứng chính như phản ứng halogen hóa, hydrogen hóa chẳng hạn.

I. Phản ứng kết vòng bởi nhiệt:

Nếu ta cho cao su tác dụng với nhiệt mà không đi tới phân hủy hoàn toàn, ta sẽ có sự biến đổi về cấu trúc ứng với sự thành lập các sản phẩm vòng.

Nung nóng cao su sống trong khí trơ, ta thấy gần ở trên 200°C, nó mềm ra nhưng chưa chịu một biến đổi quan trọng về cấu trúc của nó; đặc biệt độ chưa bão hòa của nó vẫn y nguyên, nhưng độ nhớt của dung dịch hạ thấp theo sự giảm bớt phân tử khối. Ở trên 250°C, ngược lại có sự thay đổi triệt để biểu lộ ra; đa số nối đôi biến mất cho ra một “polycyclo cao su” vẫn còn chứa vào khoảng một nối đôi cho mỗi 4 nhóm isoprene, người ta đưa ra công thức:



Điều kiện tốt nhất để có sự biến đổi là nung nóng chậm một dung dịch cao su ether ở 250°C trong suốt 2 ngày, dưới áp suất.

Sau khi kết tủa bằng rượu, ta sẽ có một chất bột màu trắng hơi vàng không còn giống hoàn toàn như cao su nữa. Các dung dịch của nó được biểu thị đặc tính qua độ nhớt thấp. Phân tử khối của nó vào khoảng 2.200 đến 2.500, định qua phép nghiệm lạnh với dung môi là benzene.

II. Phản ứng kết vòng bởi sự phóng điện:

Cho một dung dịch cao su chịu tác dụng phóng điện ở một điện trường xoay chiều cao áp và không có oxygen hiện diện, ta sẽ thấy có sự biến đổi rất lớn của cao su. Thực hiện với dung dịch cao su tinh khiết và decahydronaphthalene, ta sẽ có một cyclo-

cao su màu hơi vàng, hóa bột được, biểu hiện đặc tính qua sự hạ thấp độ chưa bão hòa, độ nhớt, độ mềm và phân tử khối.

Mặt khác, người ta nhận thấy tác dụng phóng điện dung dịch cao su benzene đưa tới sự polymer hóa một phần, biểu hiện qua sự thành lập “gel”. Phần gel hóa như vậy là được tạo từ một chất bán đàn hồi mà thành phần bách phân tương ứng với thành phần bách phân của isoprene và độ chưa no được tìm thấy là bị hạ thấp đối với độ chưa no của cao su ban đầu.

III. Phản ứng kết vòng bởi hóa chất:

Các hóa chất gây ra kết vòng cao su nói chung là những hợp chất có phản ứng acid hay có khả năng phóng thích acid dưới ảnh hưởng nào đó. Ta có thể phân thành 3 nhóm chất đã được nghiên cứu tới:

– Acid sulfuric và tổng quát hơn, các hợp chất vô cơ hay hữu cơ có công thức $R - SO_2 - X$, trong đó R là một gốc hữu cơ hay một nhóm hydroxyl và X là chlorine hay một nhóm hydroxyl khác; như acid chlorosulfonic, chlorosulfonyl, acid p-toluene sulfonic;

– Các halogenide của vài kim loại nào đó và dẫn xuất của chúng, nhất là acid chlorostannous và acid chlorostannic;

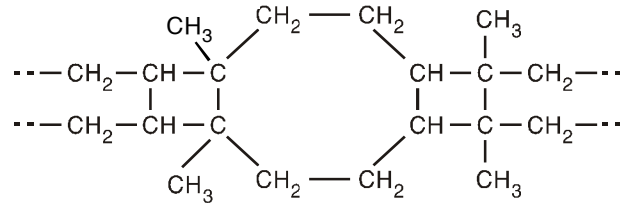
– Các hợp chất khác, như phenol (theo Fisher, phenol kết hợp như là một chất xúc tác, vì sau phản ứng ta có thể thu hồi trọn vẹn) ở trong acid, acid haloacetic, vài dẫn xuất halogen của bohr (B) hay của phosphor (P)...

Cao su kết vòng được chế tạo từ những hợp chất kể trên đã có những ứng dụng hữu ích về công nghiệp; chẳng hạn như các chất phản ứng của nhóm 1 đã đưa tới chế tạo “thermoprene”, nhóm thứ hai đưa tới có được chất nhựa “pliolite” và “plioform”.

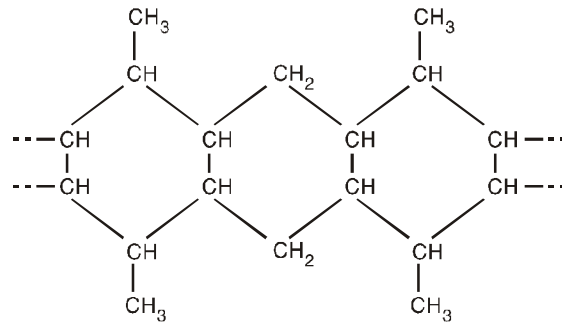
Về cơ cấu hóa học của các dẫn xuất này, người ta đưa ra nhiều giả thuyết.

Trước tiên giả thiết là hai đại phân tử lân cận tự bão hòa lẫn

nhau, luân phiên tạo thành các vòng có 8 nguyên tử carbon:



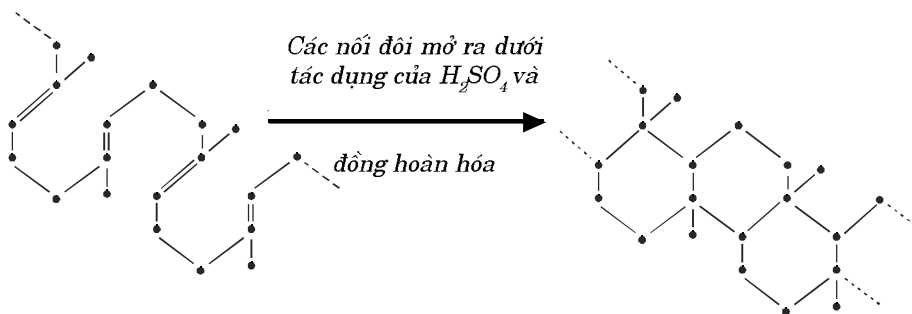
Người ta cũng đưa ra công thức khác với vòng hexacarbon do hai đại phân tử lân cận tự bão hòa lẫn nhau:



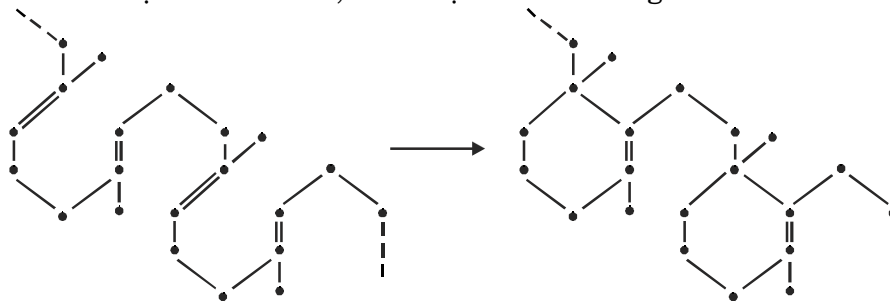
Hoặc vòng 6 nguyên tử carbon do một đại phân tử tự bão hòa:



(hay còn biểu thị là:)



Nhưng người ta nhận thấy sự mất độ chưa no tổng quát chỉ vào khoảng 50% đến 60%. Nghiên cứu cơ chế phản ứng, người ta đưa ra lược đồ như sau, mất một nối đôi trong hai nối đôi:

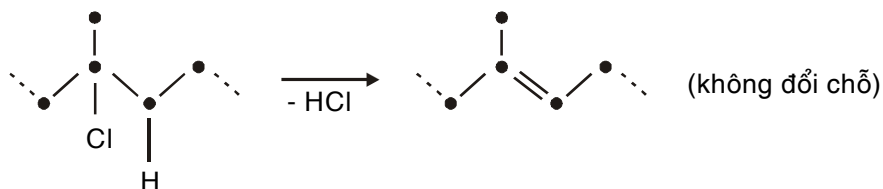


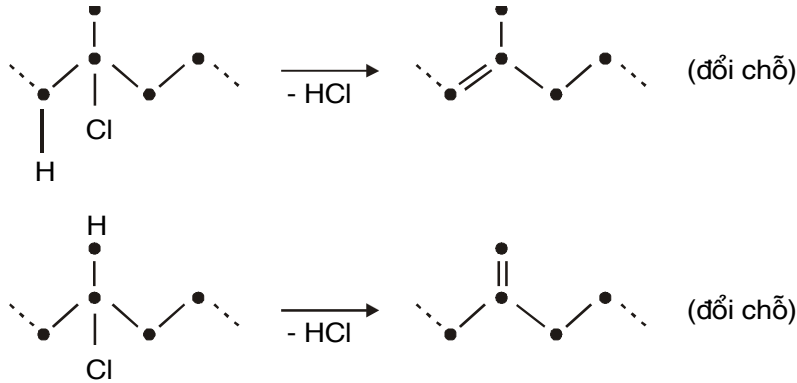
Thực ra, cơ cấu có lẽ còn phức tạp hơn nữa, vài đoạn phân tử đó tương ứng với một trong hai lược đồ này, trong lúc một số nhóm isoprene khác vẫn không đổi.

IV. Phản ứng của các dẫn xuất cao su hydrohalogenua hóa:

IV.1. Đồng phân hóa bởi tác dụng của baz:

Nung nóng cao su chlorine hydride với baz hữu cơ như aniline, pyridine hay piperidine, trước tiên người ta nhận thấy một phần acid chlorine hydride bị thải trừ. Tiếp đó người ta chứng minh nung nóng cao su chlorine hydride ở 125 – 145°C với pyridine hay piperidine khan nước, sự thoát hơi hydracid có thể là hoàn toàn. Ở điều kiện này, sự thải trừ acid chlorine hydride không cho ra lại cao su ban đầu, mà cho ra một hydrocarbon mới, mềm hơn và ít đàn hồi hơn, Harries gọi chất chưa bão hòa này là “ α -iso cao su”. Qua nghiên cứu khử ozone α -iso cao su, Harries chứng minh sự khử chlorine hydride có thể xảy ra theo 3 cách khác nhau, không có sự đổi chỗ hay có sự đổi chỗ của các nối đôi, đối với vị trí của nối đôi cao su chưa xử lý:





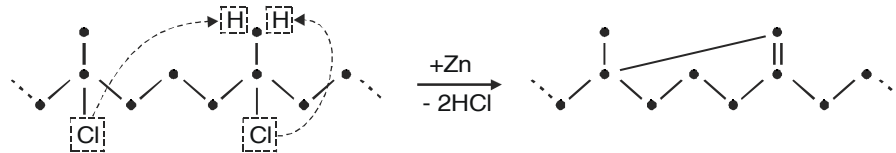
Do tính chưa no của α -iso cao su, ta lưu hóa được với lưu huỳnh ngoài tính có thể gắn lấy ozone, ở trường hợp này, sản phẩm lưu hóa có được chỉ có tính bền dai cực thấp. Cũng bởi đặc tính chưa no, ta có thể gắn bromine vào α -iso cao su trong chloroform, cho ra các dẫn xuất cộng không bền. Sau hết, acid chlorine hydride có thể tự gắn vào trở lại. Cao su chlorine hydride tạo ra lại như thế, nung nóng với pyridine trong suốt 4 giờ dưới áp suất, cũng mất acid chlorine hydride của nó cho ra một khối mềm dẻo, màu tím sậm, tan nhiều trong benzene; nhưng với rượu cho kết tủa không hoàn toàn. Chất này được Lichtenberg gọi là " β -iso cao su", vẫn còn có độ chưa no vì qua thủy giải, nó cho ra ozonide, và dưới tác dụng của bromine, acid chlorine hydride hay acid nitric, nó tự biến thể thành chất đặc chưa rõ được. β -iso cao su được biết tới ít hơn đồng phân α nhiều, bởi khó khăn chính về tinh khiết hóa.

IV.2. Đồng hoàn hóa bởi tác dụng của bột kẽm:

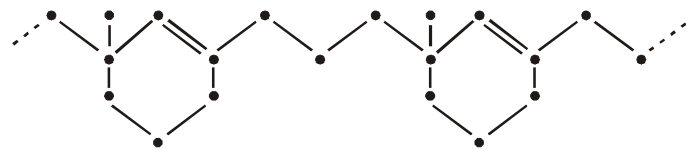
Khi cho một dẫn xuất hydrohalogen hóa của cao su chịu tác dụng với bột kẽm (Zn), nó sẽ mất đi halogen của nó để biến đổi thành một sản phẩm vòng trong đó có xuất hiện trở lại một số nối đôi.

Chính Staudinger và đồng sự đã nghiên cứu phản ứng này nhiều nhất. Họ chứng minh xử lý cao su chlorine hydride hóa với bột kẽm trong toluene sôi, suốt nhiều ngày, sẽ có được một "cyclo cao su" có thể kết tủa được bằng rượu. Chất đồng phân này được gọi là "monocyclo cao su" có độ chưa no kém hơn độ chưa no của cao su là phân nửa.

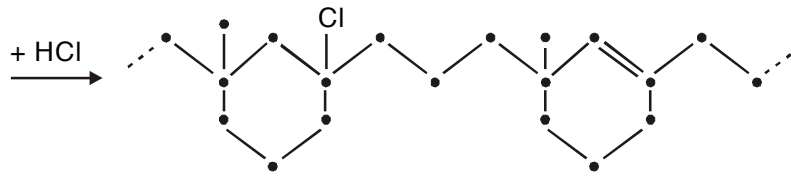
Thực hiện phản ứng với bột kẽm, giải phóng khí hydrogen chloride ta sẽ có được “polycyclo cao su” vẫn còn có độ chưa bão hòa, ứng với một nối đôi cho 4 nhóm isoprene:



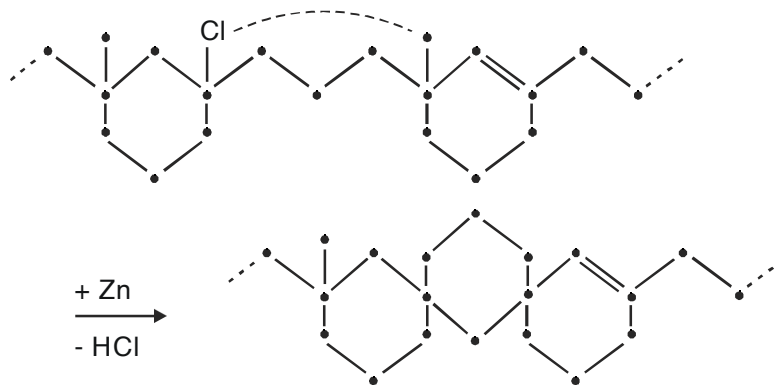
đưa tới công thức:



monocyclo cao su



monocyclo cao su chlorine hydride hóa



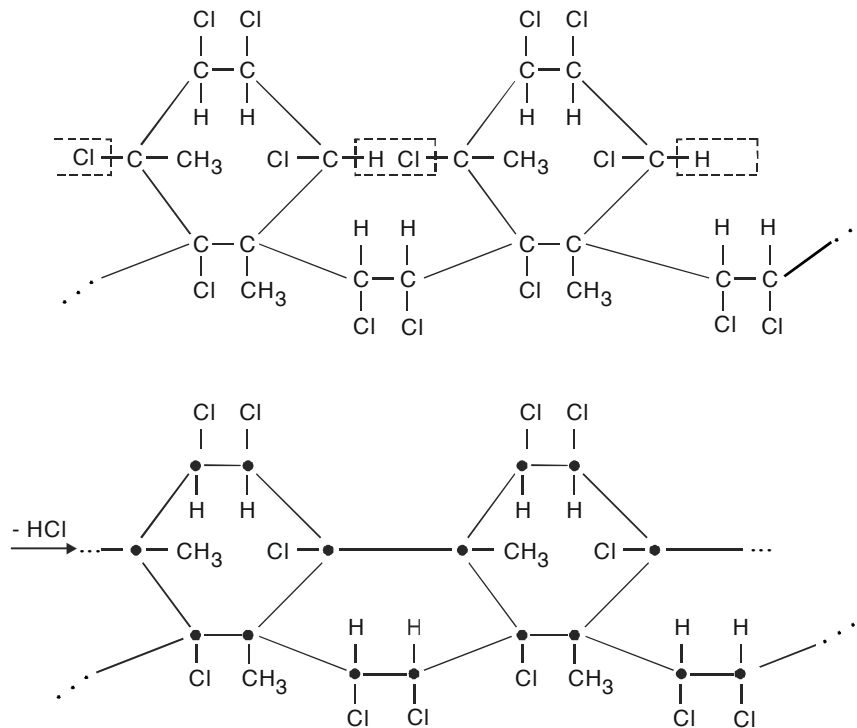
polycyclo cao su

Chú ý là cấu trúc cuối này (polycyclo cao su) giống y như cấu trúc mà ta đã nói tới trong trường hợp sự kết vòng bởi nhiệt.

– *Phụ chú:* Tác dụng của baz với cao su chlorine hóa.

Tác dụng của các baz hữu cơ như pyridine hay piperidine với dung dịch cao su chlorine hóa cũng gây ra biến đổi cao su chlorine hóa tựa như trường hợp cao su chlorine hydride hóa, có đi kèm theo sự giảm bớt hàm lượng chlorine, gel hóa dung dịch và thay đổi lý tính.

Người ta chưa cho cơ cấu của các dẫn xuất có được như thế. Tuy nhiên, sự thải trừ halogen cũng không nhiều như trường hợp của cao su chlorine hydride hóa và dựa vào công thức cao su chlorine hóa đã đưa ra trước đó, giai đoạn khử chlorine hydride có thể là theo lược đồ sau:



CHƯƠNG V

LÝ TÍNH CỦA CAO SU

Tính chất trực tiếp của cao su sống như tính chất bên ngoài: sự hiện hữu của mốc, tính chảy nhựa dính, độ khô (hay độ ẩm), độ sạch...; và tính chất bên trong: độ dẻo Mooney, khả năng lưu hóa... ta sẽ đề cập ở chương khác.

Ta đã khảo sát hóa tính của cao su thiên nhiên và bây giờ ta tiếp tục khảo sát lý tính của nó, là tính chất cơ bản của cao su.

Trong quá trình biến đổi thành vật dụng chế biến, cao su hầu như bao giờ cũng phải trải qua xử lý biến đổi tính chất của nó, đó là sự lưu hóa.

Theo nghĩa đơn giản nhất, lưu hóa là cho vào cao su một tỉ lệ lưu huỳnh nào đó (nhồi cán) và thực hiện hóa hợp chúng bằng cách nung nóng hỗn hợp ở một nhiệt độ và trong một thời gian thích hợp. Ngày nay ta còn cho vào cao su hợp chất hữu cơ gọi là chất gia tốc (*accélérateur*, *accelerator*) lưu hóa có tác dụng đôi là giảm thời gian nung nóng rất nhiều và cải thiện vài tính chất của sản phẩm lưu hóa được.

Ta sẽ khảo sát lưu hóa cao su thiên nhiên ở chương VI. Điểm duy nhất cần đề cập ở đây là sự biến đổi triệt để mà cao su phải chịu trong tiến trình lưu hóa. Trước khi lưu hóa, cao su là một chất có tính dẻo chiếm ưu thế hay trội hơn tính đàn hồi, nhất là lúc nó đã trải qua xử lý cơ học cần thiết để cho các chất phụ gia vào được (công đoạn dẻo hóa). Sau khi lưu hóa, trái lại chính

tính đàn hồi lại trở nên ưu thế hơn tính dẻo (tuy nhiên tính dẻo không phải hoàn toàn biến mất).

Như vậy ta cần tìm những sự khác biệt giữa lý tính cao su trước khi lưu hóa và lý tính của cùng cao su này sau khi lưu hóa. Thật thế, khi nói lý tính của một cao su ta phải hỏi lý tính của cao su ở trạng thái nào, đó là nguyên nhân ta đề cập lý tính đồng thời trong trường hợp cao su sống và trường hợp cao su lưu hóa ở chương này.

Nghiên cứu lý tính của cao su người ta đưa ra bảng kết quả như sau (bảng V.1), các trị số ghi trong bảng không được xem là hằng số vật lý tuyệt đối.

**Bảng V.1: Hằng số vật lý của cao su
(1 atmosphère, 25°C)**

Hằng số	Đơn vị	Hệ số	Cao su tinh khiết	Cao su thô	Cao su lưu hóa loại mềm 2% S	Ebonite 32% S
mắt sơ cấp	Angstrom (Å)		a = 8,54 ± 0,05 b = 8,20 ± 0,05 c = 12,65 ± 0,05 β) = 83°20'			
tỉ trọng (D)	g/cm ³		0,906	0,911	0,923	1,173
$\frac{dD}{dT}$	g/cm ³ /°C	x 10 ⁻⁶	- 595	- 620	- 611	- 241
độ dẫn nhiệt	j/s/cm ⁰ C (cal/s/cm ⁰ C)	x 10 ⁻⁶		1340 320	1430 ^b 342 ^b	1625 ^a 388 ^a
tỉ nhiệt (C _p ...)	J/g ⁰ C (cal/g ⁰ C)		1,880 0,449		2,14 ^c 0,510 ^c	1,43 ^c 0,341 ^c
$\frac{dC_p}{dT}$	J/g ⁰ C ² (cal/g ⁰ C ²)	x 10 ⁻³ x 10 ⁻³	5,0 1,2			
Nhiệt chảy ở 11°C	J/g (cal/g)		16,7 3,99			

Nhiệt cháy	J/g (cal/g)	$\times 10^3$ $\times 10^3$	45,25 10,82		44,45 10,63	33,11 7,92
chỉ số khúc xạ (nD)			1,519	1,519 ^d	1,5264	1,6 ^a
$\frac{d_n}{dT}$	1/°C	$\times 10^{-6}$	350	350 ^d	350	
khuếch tán n_{4861} – n_{6563}			0,033			
độ nén ép $\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}$	1/bar	$\times 10^{-6}$	53,7		51,0	24,3
$\frac{d(1/dV)}{dT} (VdP)$	1/bar/°C	$\times 10^{-9}$	260		262	110
hệ số Poisson (độ giãn < 300%)					0,5 ^b	0,2
vận tốc (v)	m/s (mét/giây)				37 ^a	1560 ^a
$\frac{dV}{dT}$	m/s/°C				-0,244 ^a	
hàng số cách điện (ở 1.000 chu kỳ/ giây)			2,37	2,45	2,68	2,82
độ dẫn điện	ohm/cm	$\times 10^{-18}$	23	420	13	15
a: thành phần chưa chỉ rõ, b: hỗn hợp có chứa chất gia tốc lưu hóa, c: trị số trung bình ở giữa 25°C và 175°C, d: cùng trị số với trị số của cao su tinh khiết vì sự tinh khiết hóa có hiệu quả không đáng kể về quang học.						

Ta có thể khảo sát toàn bộ lý tính, nhưng ở đây ta chỉ khảo sát tính chất đặc biệt nhất mà thôi. Trong các tính chất vật lý của

cao su, tính quan trọng nhất là tính đàn hồi khác thường của nó, tức là tính mà nó có khả năng chịu được biến dạng rất lớn và sau đó trở về dạng ban đầu của nó một cách dễ dàng.

A. THỬ NGHIỆM KÉO DẪN

Người ta tiến hành khảo sát cao su chịu đựng như thế nào khi nó bị biến dạng. Như vậy vấn đề trước hết được đặt ra là sẽ chọn kiểu biến dạng được chấp nhận, vì cao su có thể cho biến dạng theo nhiều cách khác nhau như kéo dài, nén ép, uốn gấp, xoắn, v.v...

Trên thực tế người ta thường chọn lối kéo dài. Kiểu biến dạng này được chọn trước tiên vì nó thích hợp với nghiên cứu các yếu tố ở trạng thái thuần túy, tức là yếu tố phụ tham gia vào rất ít; kế đó vì nó giúp đo được lực tác dụng và hiệu quả của lực một cách thuận lợi và kết quả đo có thể ghi thành đồ thị dễ dàng.

Thử nghiệm kéo dẫn vốn là kéo dài các mẫu cao su bằng một động lực kế với một vận tốc dần đều và ghi kết quả trị số lực tác dụng vào mẫu thử cũng như độ dẫn dài. Hình dạng và kích cỡ của mẫu thử và động lực kế được sử dụng ta sẽ nói ở một chương khác.

Nếu muốn khảo sát thử nghiệm này cho chính xác, ta cần đo lực và độ dẫn khá nhanh, đó là phương pháp vì sao ngày nay người ta dùng các động lực kế phổ thông có ghi đồ thị; ngoài ra nó còn giúp cho ta thực hiện đo được một cách liên tục. Như thế kết quả là một đồ thị mà đường biểu diễn với độ dẫn là trục hoành và lực kéo là trục tung.

Đương nhiên đo như thế, trị số có được không phải là tuyệt đối, nhưng mục tiêu của ta là để so sánh tìm những đồng điểm hay dị điểm của các đường biểu diễn.

Như vậy những đường biểu diễn khác nhau có được, phải được đối chiếu với nhau và chính vì thế ta không thể dùng tổng lực

(lực chung) tác dụng vào mẫu thử, trừ phi dùng mẫu thử luôn luôn có mặt cắt thật bằng nhau; mà thực hiện mặt cắt của các mẫu thử bằng nhau tuyệt đối không phải là dễ và không bao giờ làm được. Như vậy ta phải thay thế tổng lực bằng lực tác dụng vào đơn vị mặt cắt (hay mỗi một mặt cắt). Ở điều kiện này, các lần đo đạc các mẫu thử có mặt cắt khác nhau phải được đối chiếu, ở giới hạn nào đó.

Theo lý thuyết, sự tính toán lực tác dụng vào đơn vị bề mặt này phải thực hiện chớp nhoáng, bởi vì mặt cắt luôn luôn bị giảm dần theo độ giãn tăng. Trên thực hành, người ta đồng ý đặt lực kéo ở mặt cắt thẳng góc của mẫu thử ban đầu.

Để tránh mọi mơ hồ về sau ta gọi “charge” (lực đầu) là thương số của tổng lực tác dụng vào mẫu thử và mặt cắt ban đầu của mẫu thử và “tension” (lực căng) thương số của cùng tổng lực và mặt cắt của mẫu thử được xét tới ngay tức thời.

Ta có thể lập một bài toán rất đơn giản có sự tương quan giữa lực căng và lực đầu, với điều kiện là thừa nhận thể tích của mẫu thử vẫn không đổi trong lúc giãn căng (thực ra có thay đổi một ít).

Gọi C là “lực đầu”, T là “lực căng”, K là tổng lực tác dụng vào mẫu thử, S là mặt cắt ban đầu của mẫu thử và S' mặt cắt của mẫu thử khi chiều dài của nó hơn chiều dài ban đầu L là δL dưới tác dụng của tổng lực K, tức là S' là mặt cắt của mẫu thử ở chiều dài L + δL .

Ta có:

$$C = \frac{K}{S} \quad \text{và} \quad T = \frac{K}{S'}, \quad \text{hay} \quad \frac{T}{C} = \frac{S}{S'}$$

Giả sử thể tích vẫn không đổi, ta có:

$$S \times L = S' (L + \delta L)$$

hay:

$$\frac{S}{S'} = \frac{L + \delta L}{L} = 1 + \frac{\delta L}{L}$$

Như vậy hệ thức liên lạc giữa lực căng và lực đầu là:

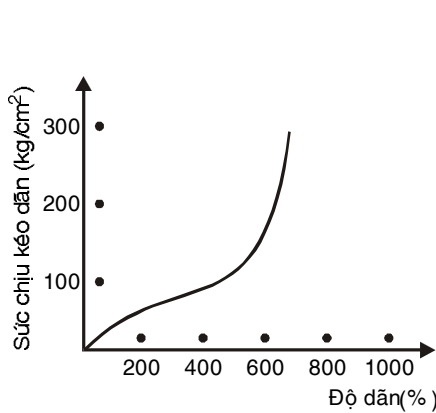
$$\frac{T}{C} = 1 + \frac{\delta L}{L}$$

$$\text{hay } T = C\left(1 + \frac{\delta L}{L}\right)$$

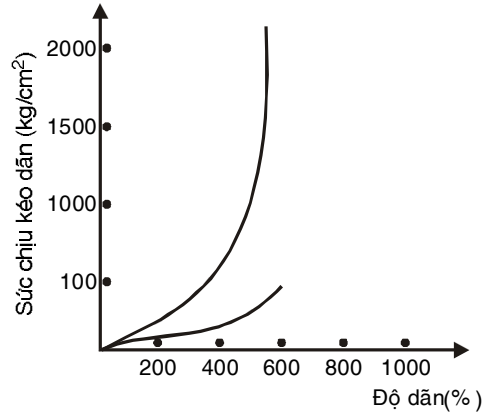
Trong trường hợp cao su, trị số $\frac{\delta L}{L}$ có thể trở nên rất lớn, do đó lực căng sẽ cao hơn lực đầu rất nhiều.

Với một động lực kế, ta ghi được đường biểu diễn của một mẫu cao su lưu hóa “thuần túy cao su”¹⁾ như hình V.1. Nhưng đường biểu diễn có dạng tương tự với đường biểu diễn cao su sống (hình V. 3) chỉ khác ở điểm trị số của lực thấp hơn đối với cùng một độ dãn.

Theo định nghĩa đã cho, một đường biểu diễn như thế là đường biểu diễn “lực đầu độ dãn”. Ta có thể đổi thành đường biểu diễn “lực căng độ dãn” như hình V. 2:



Hình V.1: đường biểu diễn “lực đầu độ dãn”



Hình V.2: đường biểu diễn “lực căng độ dãn” so sánh với đường biểu diễn “lực đầu độ dãn”

1. Hỗn hợp cao su lưu hóa “cao su thuần túy” là hỗn hợp chỉ có chứa các hóa chất cần thiết cho lưu hóa, ngoài cao su ra (tức là hỗn hợp chỉ gồm: cao su, lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa) mà không có chất phụ gia nào khác.

So sánh hai đường biểu diễn với nhau ta thấy trị số lực căng đi tới đứt lên cao tới 2.000 kg/cm^2 đến 2.400 kg/cm^2 so với 250 kg/cm^2 đến 300 kg/cm^2 của lực đầu.

Ngoài sự khác biệt này ra, khác biệt chủ yếu mà ta nhận thấy là đường biểu diễn lực đầu có độ uốn cong trong khi đường biểu diễn lực căng lại không có.

Tóm lại, từ đây về sau ta chỉ nói tới đường biểu diễn lực đầu mà thôi, đó là đường biểu diễn được dùng duy nhất trên thực tế, và ta gọi đó là lực kéo dãn hay sức chịu kéo đứt.

Sau khi định rõ điều kiện thử nghiệm kéo dài cao su, ta tiến hành nghiên cứu thử nghiệm này.

Như đã nói, cao su sống thì kém đàn hồi hơn cao su đã lưu hóa. Sự phân biệt này chỉ có tính cách tổng quát, ta cần phải khảo sát kỹ hơn nữa.

Trước hết, khó khăn đầu tiên là định nghĩa cao su sống và cao su lưu hóa. Đương nhiên hai danh từ này đều có ý nghĩa định rõ riêng; nhưng nếu ta tách chúng ra, chúng có ý nghĩa mơ hồ (tức là ta chỉ gọi cao su thôi).

Cao su sống hiện hữu dưới một số lớn hình thức như tờ xông khói, crêpe, các loại cao su thứ phẩm (mủ chén, mủ dây...). Tất cả các dạng này đều là cao su sống, nhưng chất lượng cao su lại thay đổi tùy theo loại; và trong mọi trường hợp nó đã được xử lý công nghiệp và ít nhiều đã ảnh hưởng tới lý tính của nó.

Bên cạnh điều đó, cao su lưu hóa lại có thành phần rất biến thiên theo hóa chất mà ta nhồi trộn vào để biến đổi tính chất của nó.

Tuy nhiên, sự khó khăn để tìm định nghĩa tương thích này đã không gây trở ngại về nhận định: nếu ta so sánh một mẫu cao su sống nào đó với một mẫu cao su lưu hóa nào đó qua sự biến dạng như kéo dài chẳng hạn, ta nhận thấy mẫu cao su sống khi ngưng kéo (tức là buông ra) sẽ trở về dạng ban đầu của nó kém nhanh và kém đầy đủ hơn trường hợp của cao su lưu hóa.

Ta cũng cần nói tới một trường hợp mà khác biệt này trở nên rất nhỏ, đó là trường hợp của cao su sống chưa qua xử lý cơ học hay hóa học nào, như cao su có được từ cách cho latex bay hơi nước đơn thuần. Ở điều kiện bình thường, ta sẽ thấy cao su sống này cũng có tính đàn hồi như là cao su lưu hóa.

Các cuộc khảo sát của Jean Le Bras và nhiều nhà nghiên cứu cao su trên thế giới đưa ra những sự khác biệt giữa cao su sống và cao su lưu hóa xuất hiện rõ rệt hơn, nhất là xét các yếu tố ảnh hưởng tới cuộc thử nghiệm kéo dài như nhiệt độ và vận tốc dãn căng:

I. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nếu làm lạnh cao su sống ở dưới nhiệt độ bình thường, ta sẽ thấy sức chịu kéo dãn của nó tăng lên, tức là phải dùng tới một lực kéo lớn hơn để cho mẫu cao su dãn tới một độ dãn đã định hoặc để cho nó đứt. Đồng thời độ dãn của mẫu thử bị giảm xuống rất nhiều và nếu ta làm lạnh xuống dưới -80°C , cao su sẽ hoàn toàn mất hết tính dãn căng. Ta nói nó đã bị *gel hóa*.

Ngược lại, nếu nâng cao nhiệt độ của mẫu cao su lên trên nhiệt độ bình thường, ta sẽ thấy sức chịu kéo của nó giảm xuống rất nhanh, trong lúc độ dãn đứt tăng lên.

Sau đây là bảng kết quả thử nghiệm của cao su sống (bảng V.2) và của cao su lưu hóa (bảng V.3):

Bảng V.2: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới cơ tính cao su sống

Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Sức chịu kéo dãn (kg/cm^2)	Độ dãn (%)
-185	536	0
-80	380	50
0	88	1000
20	31,7	1.250
40	19	1.450
60	11,2	1.800
80	5	

Lưu ý: Những con số trong bảng chỉ có mục đích duy nhất là giúp ta đánh giá tầm quan trọng của sự thay đổi này mà thôi.

Bảng V.3: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới cơ tính của cao su lưu hóa (hỗn hợp thuần túy cao su)

Nhiệt độ (°C)	Sức chịu kéo dãn (kg/cm ²)	Độ dãn (%)
-70	382	0
-40	284	680
-20	262	710
0	242	730
20	233	770
60	211	880
100	182	980
140	35	

Nhận định: Nếu làm lạnh cao su sống và cao su lưu hóa, hiệu quả sinh ra sẽ khá tương tự nhau; nếu nâng cao nhiệt độ lên, sức chịu kéo đứt cao su lưu hóa hạ xuống ít nhanh hơn trường hợp của cao su sống, đồng thời độ dãn của cao su lưu hóa tăng lên yếu hơn trường hợp cao su sống.

Như vậy, việc nâng cao nhiệt độ trong cuộc thử nghiệm kéo dãn đã làm xuất hiện một sự khác biệt rất rõ giữa tính chất của cao su sống và tính chất của cao su lưu hóa, chứng tỏ bản chất cao su sống nhiệt dẻo nhiều hơn cao su lưu hóa.

II. Ảnh hưởng của tốc độ kéo dãn:

Trong trường hợp cao su sống, tốc độ kéo dãn lần lượt có ảnh hưởng tới sức chịu kéo dãn và độ dãn kéo đứt và dạng của đường biểu diễn kéo dãn.

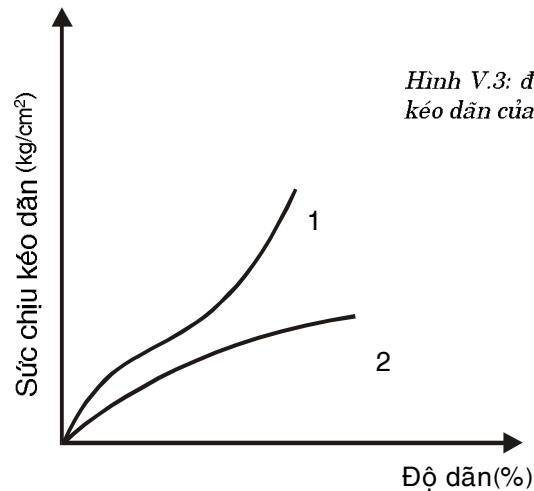
Nếu ta thử nghiệm liên tiếp các mẫu thử trên cùng một loại cao su và kéo dãn với các tốc độ khác nhau, ta sẽ thấy tốc độ kéo dãn càng lớn (tức là kéo càng nhanh) thì trị số của sức chịu kéo dãn và độ dãn càng cao.

Bảng IV.4 sau đây là kết quả kéo dài các mẫu cao su sống ở nhiệt độ 30°C với các tốc độ khác nhau:

Bảng IV.4: Ảnh hưởng của tốc độ kéo dãn tới cơ tính cao su sống

Tỉ lệ kéo dãn (% mỗi giây)	Thời gian cần thiết để đứt	Sức chịu kéo đứt (kg/cm ²)	Độ dãn (%)
50	20 giây	31,7	1.300
14	1 phút	25,6	1.280
3	5 phút	10,2	1.020
0,1	1 giờ	2,9	400
0,025	4 giờ	2,2	300

Về dạng của đường biểu diễn kéo dãn, ảnh hưởng của tốc độ kéo dãn được mô tả qua những đường biểu diễn của hình V.3:



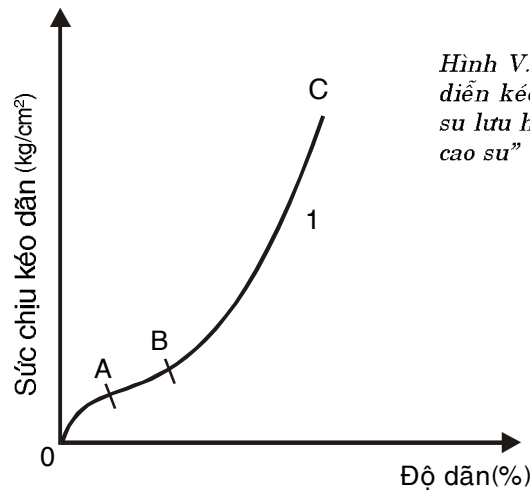
Khi tốc độ kéo dãn khá lớn, chẳng hạn khi tỉ lệ dãn là 50% mỗi giây, đường biểu diễn có dạng của đường biểu diễn 1 của hình V.3 này. Đặc tính của đường biểu diễn này là vào chu kỳ thử nghiệm lực kéo tăng nhanh trong khi độ dãn chỉ tăng lên tương đối ít cho đến khi bị đứt.

Ngược lại, nếu tốc độ kéo dãn nhỏ hơn, chẳng hạn tỉ lệ dãn là 3% mỗi giây, đường biểu diễn sẽ có dạng tương tự như đường biểu diễn 2 của hình V.3. Đặc tính của đường biểu diễn này là

từ một lúc nào đó lực kéo tăng lên rất ít đủ gây cho độ dãn tăng lên rất lớn cho đến đứt.

Trong trường hợp cao su lưu hóa, ảnh hưởng của tốc độ kéo dãn tới sức chịu đựng và độ dãn đứt hay thay đổi, nhưng luôn luôn kém nổi bật nhiều hơn ở trường hợp cao su sống. Tổng quát hơn, vận tốc kéo tăng lên thì sức chịu đựng và độ dãn đứt cũng tăng lên một ít, nhưng ở vài trường hợp nào đó kết quả có thể có sự giảm bớt về sức chịu kéo đứt hay độ dãn hoặc cả hai.

Về dạng của đường biểu diễn kéo dãn trong trường hợp cao su lưu hóa (hình V.4), sự biến thiên về tốc độ kéo chỉ làm biến đổi nó rất ít và trong mọi trường hợp, kể cả với tốc độ kéo cực nhỏ, ta không bao giờ có đường biểu diễn có dạng giống với đường biểu diễn cao su sống.



Hình V.4: đường biểu diễn kéo dãn của cao su lưu hóa "thuần túy cao su"

Như vậy đây là khác biệt thứ hai thấy rõ giữa tính chất cao su sống và tính chất cao su lưu hóa, chứng tỏ cao su sống có tính dẻo hơn và cao su lưu hóa có tính đàn hồi hơn.

III. Ảnh hưởng của thành phần hỗn hợp:

Trước khi tìm hiểu tiếp, ta cần nghiên cứu tường tận đường biểu diễn kéo dãn cao su lưu hóa, vì có bao nhiêu loại cao su lưu

hóa sẽ có bấy nhiêu thành phần hỗn hợp khác nhau và bởi thế ta có thể tiên đoán các đường biểu diễn kéo dãn cũng sẽ có sự khác biệt.

Với một cao su lưu hóa loại thuần túy cao su, ta có đường biểu diễn như hình V.4 đã nói ở mục A-II ảnh hưởng của vận tốc kéo dãn. Một đường biểu diễn như thế gồm có 3 phần:

- Phần thứ nhất OA có bề lõm quay về phía trục hoành. Nó biểu thị độ dãn tăng nhanh hơn lực kéo.

- Phần thứ hai AB tương đối thẳng.

- Phần thứ ba BC, điểm C ứng với mẫu thử bị đứt, có bề lõm quay về phía trục tung, nó biểu thị từ ngay lúc thử nghiệm ứng với điểm 3 lực kéo dãn tăng nhanh hơn độ dãn.

Thay vì một hỗn hợp thuần túy cao su, nếu ta thử nghiệm các hỗn hợp có thành phần rất khác biệt nhau, ta sẽ nhận thấy 3 phần của đường biểu diễn có thể biến đổi theo cách khác.

Phần thứ nhất có thể trở nên rất nhỏ, nhưng luôn luôn hiện hữu. Ở vài trường hợp ít thấy, nó có thể trở thành toàn thể đường biểu diễn, phần AB và BC không còn nữa.

Phần thứ hai AB có chiều dài rất biến thiên và ở giới hạn dưới, có thể trở thành một đường cong đơn giản.

Sau cùng, phần BC tổng quát là phần quan trọng nhất của đường biểu diễn kéo dãn, nó dễ dàng thay đổi. Đường cong của nó ở gần điểm B có thể lớn hơn ít nhiều và phần tận cùng của nó về phía điểm C có thể gần như thẳng đứng.

IV. Biểu thị của đường biểu diễn kéo dãn:

Đường biểu diễn kéo dãn của một mẫu cao su cho ta biết được lực kéo cần thiết để tạo ra một độ dãn đã định hoặc độ dãn tạo ra bởi lực kéo đã định. Đặc biệt ở giới hạn của đường biểu diễn, ta tìm được sức chịu kéo đứt và độ dãn đứt.

Đôi khi người ta không chỉ biểu thị đặc tính một hỗn hợp cao

su qua các trị số của sức chịu kéo đứt và độ giãn khi đứt, mà người ta còn biểu thị qua tích số của chúng. Số có được gọi là “tích số giãn căng” được diễn tả đơn giản qua tích số của hai số:

$$P = R \times A$$

(với R là sức chịu kéo đứt và A là độ giãn khi đứt của một mẫu cao su và P là tích số giãn căng);

hoặc diễn tả qua tích số phần trăm:

$$P = \frac{R \times A}{100} \%$$

V. Module (Lực định giãn):

Nếu ta so sánh các mẫu cao su lưu hóa có thành phần khác nhau bằng cách kéo đơn giản bằng tay tới một độ giãn đã định, ta sẽ thấy rõ phải dùng sức kéo khác nhau, kể cả kéo tay những mẫu cao su này có kích thước đều giống nhau.

Để diễn tả bằng số những khác biệt này, người ta đo lực kéo cần thiết để sinh ra một độ giãn dài đã định. Trị số của lực kéo này được gọi là “module” và người ta biểu thị đặc tính của một hỗn hợp qua module của nó ở 300% hay 500% tức là lực kéo cần thiết để có được một độ giãn dài là 300% hay 500%.

Module có thể thấy ngay trên đường biểu diễn.

Ta phải lưu ý “module” này không phải là “module” của tính đàn hồi hay ứng suất đàn hồi.

Tuy nhiên, ở vài cuộc nghiên cứu khoa học nào đó, ta có thể dùng ứng suất đàn hồi Young để đo cho các độ giãn không quá vài %

VI. Sự thay đổi thể tích cao su trong lúc giãn căng:

Như ta đã nói lúc đầu, cao su trong lúc bị giãn căng không thể giữ tuyệt đối thể tích không đổi. Thật thế, nếu ta kéo dài đẳng nhiệt cao su, ta sẽ thấy thể tích của nó vẫn không đổi cho các độ

dãn nhỏ (thực ra ở độ dãn nhỏ có sự tăng thể tích nhưng chỉ có thể làm rõ được qua các thí nghiệm cực tinh vi, dùng phương pháp cân thủy tĩnh học); nhưng từ một điểm tới hạn nó bắt đầu bị giảm xuống, nếu vào một lúc nào đó ta ngưng tăng lực kéo dãn mà chỉ giữ độ dãn đạt được, ta sẽ thấy có sự giảm thể tích theo thời gian. Độ dãn đạt được ứng với điểm tới hạn tùy thuộc vào nhiệt độ thử nghiệm và độ dãn càng lớn bao nhiêu thì nhiệt độ này càng cao bấy nhiêu.

Như đã nói tới giản đồ chiếu xạ tia X, sự giảm thể tích bởi sự kéo dãn dài là kết quả của sự kết tinh một phần cao su. Trái ngược với trường hợp của những chất có phân tử khối thấp, phần tinh thể này bị kết hợp chặt chẽ với pha vô định hình còn lại mà nó không thể tách ra được. Một trong các hiệu quả của sự lưu hóa là làm chậm tốc độ kết tinh. Đó là nguyên nhân cao su sống (khác với cao su lưu hóa) có thể kết tinh được ở nhiệt độ bình thường với các độ dãn dưới hơn 200%.

Sau đây là bảng kết quả về trị số của độ dãn tới hạn ở các nhiệt độ thử nghiệm khác nhau, cho trường hợp của một cao su lưu hóa “thuần túy cao su”: (Bảng V.5).

Bảng V.5: Độ dãn tới hạn ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (C)	Độ dãn tới hạn (%)
0	vào khoảng 200
25	vào khoảng 400
60	vào khoảng 500
70	trên 600

Để thấy rõ sự thay đổi giảm thể tích theo thời gian như thế nào của cùng hỗn hợp cao su khi giữ độ dãn dài không đổi ở 600%, người ta đưa ra bảng V.6 như sau, trong đó lấy thể tích ban đầu làm đơn vị:

**Bảng V.6: Sự thay đổi thể tích theo thời gian
(của một hỗn hợp cao su “thuần túy cao su” dẫn ở 600%)**

Sau thời gian	Thể tích
5 giây	0,9935
30 giây	0,9912
1 phút	0,9901
1 giờ	0,9881
1 ngày	0,9865
7 ngày	0,9852
21 ngày	0,9847

Với những hỗn hợp cao su có phụ gia, tức là trong đó ta cho vào chất bột vô cơ, hiện tượng xảy ra cũng tương tự, nhưng sự giảm thật của thể tích có thể bị che lấp bởi sự tăng thể tích cùng lúc với kết quả tạo thành khoảng trống chung quanh các phân tử chất độn ở cao su.

VII. Độ dư của cao su:

Ngoài cuộc thử nghiệm đơn giản kéo dãn cao su, trong đó ta đơn thuần kéo mẫu thử cho đến khi đứt, có một cuộc thử nghiệm kéo dãn khác, theo đó ta không kéo cho tới đứt.

Nếu kéo dài một mẫu cao su tới một độ dãn nào đó rồi buông ra, trước tiên ta nhận thấy mẫu cao su này trở về dạng ban đầu nhanh chóng (đàn hồi) tới chiều dài ban đầu của nó; nhưng nếu ta kéo tới một độ dãn lớn và giữ trong một khoảng thời gian lâu, mẫu cao su không còn trở về đúng chiều dài ban đầu nữa và sự co rút này xảy ra trong thời gian chậm nhiều hơn cho đến khi không còn sinh ra sự biến đổi nào nữa. Sự khác biệt giữa chiều dài của cao su đã co rút và chiều dài ban đầu của nó, ta gọi là sự biến dạng dư hay độ dư của cao su.

Ta có thể làm mất một phần độ dư của cao su bằng cách gia nhiệt, chẳng hạn như ngâm vào nước nóng. Hiện tượng được giải thích là các lực đàn hồi gây co rút cao su được thuận lợi hóa tác

dụng của chúng qua sự giảm bớt độ nhớt nội do sự nâng cao nhiệt độ.

Hiện tượng này thay đổi nhiều về cường độ tùy theo đó là cao su sống hay là cao su lưu hóa và hiện tượng thấy rõ ở cao su sống hơn là cao su lưu hóa.

Có 4 yếu tố ảnh hưởng tới độ dư cao su là: tốc độ kéo dãn, tỉ lệ dãn, thời gian dãn và nhiệt độ.

– Nếu ta kéo các mẫu cao su cùng loại với các tốc độ khác nhau, ở nhiệt độ không đổi và nếu ta buông chúng ra ngay từ cùng một độ dãn đã định, ta sẽ thấy độ dư càng lớn khi tốc độ kéo càng nhỏ.

– Nếu (ở cuộc thử nghiệm khác) ta kéo dài các mẫu cao su cùng một loại giống nhau với tốc độ không đổi tới các độ dãn khác nhau và buông chúng ra, ta sẽ thấy độ dãn càng lớn bao nhiêu thì độ dư cũng lớn theo bấy nhiêu. Chẳng hạn như bảng V.7 cho kết quả tác dụng như sau:

Bảng V.7: Ảnh hưởng của tỉ lệ dãn tới độ dư của cao su sống

Độ dãn (%)	Độ dư sau 10 ngày (%)	Độ dư mất đi ở nhiệt độ 100°C (%)	Độ dư còn lại (%)
50	7,5	0	7,5
100	20	2,5	17,5
150	27,5	7,5	20
200	40	12,5	27,5
250	55	25	30
350	125	72,5	52,5

– Tiếp tục, nếu ta kéo dài các mẫu cao su giống nhau với một tốc độ không đổi cho tới một độ dãn đã định và nếu ta giữ chúng dãn căng trong suốt thời gian khác nhau, ta sẽ thấy mẫu cao su càng giữ dãn căng lâu bao nhiêu thì độ dư càng lớn bấy nhiêu. Ta có thể thấy ở kết quả trắc nghiệm ở bảng V.8 sau đây:

Bảng V.8: Ảnh hưởng của thời gian dãn căng tới độ dư cao su sống

Thời gian dãn dài ở độ dãn 200% (phút)	Độ dư sau 10 ngày để yên (%)	Độ dư mất đi ở nhiệt độ 100°C (%)	Độ dư còn lại (%)
5	22,5	5	17,5
10	27,5	10	17,5
30	40	12,5	27,5
60	52,5	17,5	35
120	62,5	20	42,5
240	67,5	20	47,5

Sau hết, nếu ta kéo dài các mẫu thử giống nhau giữ tốc độ dãn dài, tỉ lệ dãn và thời gian duy trì dãn căng không đổi mà chỉ thay đổi về nhiệt độ thử nghiệm, ta sẽ thấy nhiệt độ thử nghiệm càng cao bao nhiêu độ dư càng lớn bấy nhiêu. Ảnh hưởng này được chứng tỏ ở bảng V.9 sau đây:

Bảng V.9: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ dư cao su sống

Nhiệt độ thử nghiệm (C)	Độ dư sau 10 ngày (%)	Độ dư mất đi bởi nung nóng tới 100°C (%)	Độ dư còn lại (%)
20	17,5	2,5	15
25	22,5	5	17,5
35	30	10	20
40	47,5	25	22,5
60	55	10	45
70	70	15	55
85	90	15	75

Trong trường hợp cao su lưu hóa, độ dư thấp hơn cao su sống nhiều, nó cũng bị ảnh hưởng bởi những yếu tố nêu trên.

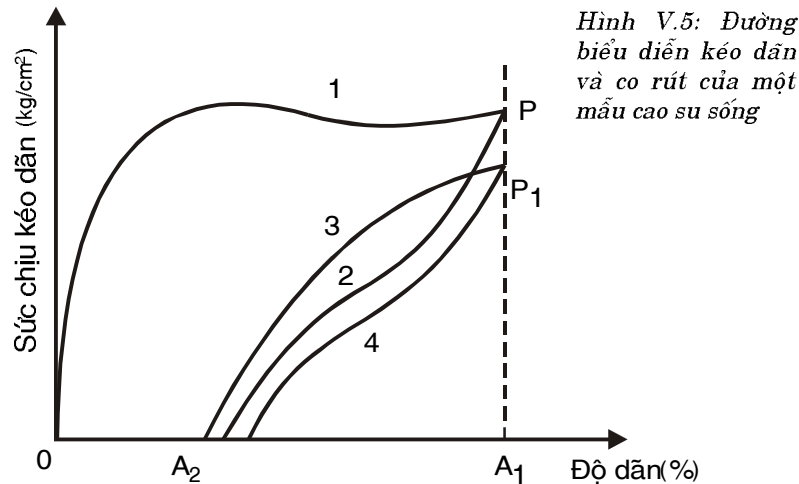
Hơn nữa, thành phần hỗn hợp cũng có ảnh hưởng tới độ dư của cao su lưu hóa, một số chất nhồi trộn vào cao su có xu hướng tăng độ dư lên.

VIII. “Hystéresis” của cao su (Hiện tượng trễ đàn hồi):

Nếu những thử nghiệm kéo dãn rồi co rút được thực hiện với một động lực kế có ghi đồ thị, ta có thể thấy có sự hiện diện của độ dư và các sự kiện cực quan trọng khác ở đồ thị.

Chẳng hạn ở trường hợp của một mẫu cao su sống, động lực kế có ghi đồ thị cho kết quả như sau: (hình V.5)

Đường biểu diễn 1 là đường biểu diễn dãn căng. Theo dạng của nó, nó ứng với thử nghiệm kéo dãn thực hiện ở tốc độ nhỏ để tăng lớn độ dư.



Giả thiết ta cho động lực kế ngưng hoạt động vào lúc đạt được một độ dãn A_1 ứng với điểm P của đường biểu diễn. Kế đó ta cho động lực kế hoạt động trở lại theo chiều nghịch. Lực dãn căng và độ dãn sẽ giảm xuống, ta nhận được một đường biểu diễn trở về số 2. Ta sẽ nhận thấy đường biểu diễn số 2 này tuyệt đối không chồng khít lên đường biểu diễn thứ nhất, nó giao với trục hoành tại điểm A_2 phía bên phải gốc O. Độ dãn OA_2 là độ dư của cao su.

Hiện tượng của các đường biểu diễn đi và trở về không chồng khít lên nhau được gọi là “hystéresis” (trễ) của cao su. Nó có ý nghĩa rất rõ.

Thật thế, diện tích trong ở giữa đường biểu diễn 1 (tung độ PA_1) và trục hoành tỉ lệ với năng lượng cung cấp vào cao su để dẫn căng và diện tích trong giữa đường biểu diễn 2 (tung độ PA_1) và trục hoành tỉ lệ với năng lượng hoàn trả bởi cao su trong lúc co rút. Sự kiện là diện tích thứ hai nhỏ hơn diện tích thứ nhất chứng tỏ năng lượng hoàn trả bởi cao su nhỏ hơn năng lượng tiêu thụ để nó biến dạng, và diện tích trong ở giữa đường biểu diễn 1 và 2 tỉ lệ với năng lượng chưa hoàn trả bởi cao su.

Bấy giờ giả thử sau khi có được chu kỳ thứ nhất, ta không gỡ lấy mẫu thử ra mà lại cho động lực kế hoạt động trở lại theo chiều dẫn căng. Ta sẽ có được một đường biểu diễn mới số 3 khác hoàn toàn với đường biểu diễn kéo dẫn thứ nhất. Chứng tỏ cấu trúc bên trong cao su đã bị biến đổi bởi thử nghiệm lần thứ nhất. Cũng như lần thứ nhất, mẫu cao su được kéo tới độ dẫn A_1 thì ngưng rồi cho trở về, ta sẽ nhận được đường biểu diễn co rút số 4. Hai đường biểu diễn 3 và 4 này xác định một chu kỳ “trễ” thứ hai và ta thấy diện tích của chu kỳ mới này nhỏ hơn diện tích của chu kỳ đầu.

Nếu liên tục cho cùng mẫu cao su chịu dẫn căng rồi co rút, ta sẽ thấy các chu kỳ “trễ” liên tiếp có được đều có diện tích giảm dần và đi về giới hạn.

Trong trường hợp cao su lưu hóa, hiện tượng cũng xảy ra như thế nhưng với cường độ kém hơn nhiều và hơn nữa có sự tham gia của thành phần hỗn hợp vào hiện tượng. Cũng như trường hợp của độ dư, một số hóa chất cho vào cao su làm tăng được tính “trễ”.

Sự khác biệt về cường độ của độ dư và của “trễ” giữa cao su sống và cao su lưu hóa một lần nữa còn chứng tỏ đặc tính dẻo ưu việt của cao su sống và đặc tính đàn hồi ưu việt của cao su lưu hóa; nhưng sự kiện độ dư vẫn tồn tại ở cao su lưu hóa cũng chứng minh là sự lưu hóa không làm mất hoàn toàn được tính dẻo của cao su sống (sự kết tinh bởi kéo dài là một trong các

nguyên nhân chính của tính “trễ”). Cần phân biệt rõ “trễ” trước đó thể hiện đặc tính biến dạng chậm có biên độ lớn với “trễ” sinh ra ở sự biến dạng nhanh, cả đến biên độ của chúng cực nhỏ. Trong trường hợp cuối này, cơ năng mà cao su tiêu thụ không một tí gì là kết quả về tính dẻo hay sự kết tinh của nó, mà là do một hiện tượng có tính tương tự nào đó với tính nhớt của chất lỏng.

Một phương pháp rất đơn giản có tính cách thực nghiệm để thay được tính “trễ” của cao su lưu hóa thứ hai này vốn là thả rơi tự do một quả bóng cao su đặc xuống một tấm thép. Vào lúc chạm tấm thép, lực rơi của quả bóng sẽ đổi thành xung lực, quả bóng biến dạng cho đến khi hấp thụ hoàn toàn năng lượng này. Tiếp đó tính đàn hồi có xu hướng trả lại năng lượng này và ta thấy quả bóng tung lên không tới độ cao khởi đầu thả rơi, ta có thể kết luận năng lượng hoàn trả kém hơn năng lượng hấp thụ nhiều.

IX. Hiện tượng nhiệt:

Ta vừa thấy một phần năng lượng cung cấp cho cao su để nó biến dạng nhanh, không được cao su hoàn trả khi ta cho nó trở về dạng ban đầu của nó. Năng lượng hấp thụ một chiều này sẽ tự biến đổi thành nhiệt. Nhưng cũng như chất khác, cao su lưu hóa cũng có thể biến đổi hỗ tương được: cơ năng biến thành nhiệt năng và nhiệt năng biến thành cơ năng. Điều cần là vật liệu hoặc luôn luôn ở trạng thái cân bằng với môi trường xung quanh, hoặc ta cho nó biến dạng rất chậm theo lối đẳng nhiệt hoặc ngược lại rất nhanh theo lối đoạn nhiệt.

Các hiện tượng nhiệt đi theo sự biến dạng của cao su đã được biết từ cuộc nghiệm xét do Gough thực hiện năm 1805. Joule là người đặt trở lại vấn đề dưới khía cạnh nhiệt động học, đã chú thích là cao su tự phát nóng lên khi nó bị biến dạng đột ngột và ngược lại nó tự nguội lại nếu ta làm cho nó ngưng biến dạng một



Hình V.6: con lắc Wiegand

cách đột ngột. Ông cũng nhận định là nếu ta gắn một đầu mẩu cao su vào một cái giá và làm dãn dài mẩu cao su này bằng cách treo một quả cân vào đầu còn lại, rồi gây co rút mẩu thử bằng cách nâng cao đột ngột nhiệt độ của nó. Toàn bộ các hiện tượng nhiệt này được gọi là hiệu ứng Gough–Joule. Cường độ của chúng tùy thuộc chủ yếu vào độ nhanh lẹ mà cao su bị biến dạng hay bị nóng lên. Nếu nó bị biến dạng hay bị nóng lên chậm, ta sẽ không thấy được gì cả.

Wiegand đã làm được một thiết bị giúp thấy rõ được sự đàn hồi của cao su kéo dài dưới tác dụng đột ngột của nhiệt. Thiết bị này được gọi là “con lắc Wiegand” có dạng như hình V.6.

Một băng cao su lưu hóa một đầu được gắn vào giá cố định của con lắc và đầu kia gắn vào phía dưới ống gỗ của con lắc. Như vậy băng cao su này phải chịu sức căng tối đa khi con lắc đi qua một trong các vị trí biên của nó và tối thiểu khi nó tới vị trí thẳng đứng. Thiết bị được đặt sao cho băng cao su nhận được một sức nóng đột ngột vào lúc mà con lắc đi tới mỗi một vị trí biên của nó, tức là khi cao su bị dãn căng (phương pháp phản chiếu parabol). Dưới tác dụng của nhiệt, băng cao su rút ngắn lại, làm cho con lắc kích động nhẹ khi nó đi theo chiều ngược lại.

Nếu ta dao động con lắc mà không có sự làm nóng, nó sẽ đứng lại vào một lúc nào đó, nhưng nếu ta cho nó dao động bằng cách làm cho băng cao su nóng lên ở mỗi một trong các vị trí biên của nó, ta sẽ nhận thấy sự chuyển động vẫn duy trì. Người ta đã làm được một máy nhiệt như thế hoạt động theo hiệu ứng Gough – Joule.

X. Racking:

Racking là một tính chất kỳ lạ của cao su sống, ta sẽ khảo sát ở đây vì nó liên quan tới sự dãn căng của cao su.

Nếu ta kéo dãn mạnh cao su sống và duy trì dãn dài, hạ thấp nhiệt độ của nó bằng một hỗn hợp sinh hàn, nó sẽ gel-hóa và lúc ấy ta buông hai đầu ra, nó không co rút lại (đàn hồi); nhưng nếu ta lấy hỗn hợp sinh hàn ra khỏi mẫu cao su, ta sẽ thấy nó tự co rút lại dần dần, khi nhiệt độ tăng lên tới nhiệt độ bình thường, cho tới gần chiều dài ban đầu của nó, gần độ dư.

Nếu ta bắt đầu thực nghiệm trở lại như thế, nhưng lần này vẫn giữ hai đầu của nó không cho co rút lại, lúc đã trở về tới nhiệt độ bình thường ta buông nó ra, ta sẽ thấy nó không rút ngắn lại và vẫn bị dãn dài nhất định như thế. Chính hiện tượng này gọi là “Racking”.

Tiếp sau đó, ta tăng mạnh nhiệt độ mẫu cao su lên chẳng hạn như nhúng vào nước sôi, tức thời ta thấy nó trở về chiều dài ban đầu của nó.

Người ta đã tìm cách định nhiệt độ thấp nhất để đạt được kết quả này và họ nhận thấy Racking tùy thuộc vào nhiệt độ mà cao su bị dãn dài trước khi đông giá hóa. Nhiệt độ dãn căng ban đầu càng cao bao nhiêu, thì Racking càng cao bấy nhiêu.

Khi đã chế tạo được một mẫu cao su Racking hóa, ta có thể bắt đầu trở lại công việc làm như thế, vừa cho nó có một độ dãn mới, vừa gel-hóa và vừa duy trì dãn dài trong lúc nó nóng lên trở lại. Ta có thể bắt đầu lại nhiều lần như thế, cho tới khi đạt được một mẫu cao su sống thường trực có độ dãn cao hơn độ dãn đứt bình thường của cùng một mẫu cao su.

Chẳng hạn, lần làm đầu tiên ta có thể cho mẫu cao su có độ dãn thường trực 1.000% hơi thấp hơn độ dãn đứt của một cao su sống chất lượng tốt. Sau 4 lần thực hiện, ta có thể đạt được độ dãn 2.000%, cao hơn độ dãn đứt ban đầu. Làm nhiều lần hơn

nữa, chẳng hạn 12 lần ta đạt được tới 4.000% và 50 lần độ dãn lên tới 10.000%.

Ở một trạng thái dãn căng thường trực như thế, tính chất vật lý của cao su hoàn toàn bị biến đổi. Dây cao su có được có vẻ như một cấu trúc sợi và giống như dây của vợt đánh cầu. Sức chịu kéo đứt tăng lên và độ dãn căng giảm nhiều. Đồng thời tỉ trọng tăng lên như bảng kết quả thực nghiệm mà các nhà nghiên cứu đã chứng minh sau đây: (bảng V.10)

Bảng V.10: Ảnh hưởng của Racking tới tỉ trọng cao su sống

Racking (%)	Tỉ trọng
0	0,937
500	0,946
1.000	0,950
2.000	0,953
4.000	0,953

B. NÉN ÉP CAO SU

Các thử nghiệm nén ép cao su tương đối ít được thực hiện hơn thử nghiệm kéo dãn, dù rằng loại biến dạng này thường gặp trên thực tế hơn, nhất là trường hợp cao su lưu hóa. Lý do là khó thực hiện thử nghiệm nén ép một cách thích đáng.

Phương cách cổ điển là ép một mẫu cao su giữa 2 mâm song song không còn hợp cách nữa vì ở hai mặt tiếp xúc giữa mẫu cao su và mâm bàn ép có sự biến dạng tự do: mẫu cao su giảm chiều dày, làm cho hai mặt tiếp xúc này tăng lên. Như vậy cuộc thử nghiệm không còn chính xác.

Theo lịch sử, để tránh bất lợi này, hai nhà thực nghiệm Mỹ là Sheppard và Clapson đã dùng một kiểu bố trí hoàn toàn khác hẳn.

Họ khởi đi từ nguyên tắc làm giảm bề dày của một lá cao su theo hai cách khác nhau. Trước hết cho lực nén ép tác dụng

thẳng góc với mặt phẳng của lá cao su, rồi kéo dài lá cao su theo mọi phương, nhờ các lực dãn căng tác dụng cùng một lượt và định vị ở mặt phẳng lá cao su. Các lực dãn căng như vậy phải chọn cho thích hợp để gây ra cùng một hiệu quả như lực nén ép.

Để áp dụng nguyên tắc này, họ lấy quả bóng cao su dùng làm mẫu thử, thổi phồng lên với không khí. Dưới tác dụng của không khí, quả bóng phình lớn và bề dày cao su giảm xuống, như thế tại mỗi điểm của diện tích đều có một lực nén tác dụng.

Nhờ mẹo này người ta thực hiện được một hiệu quả giống với hiệu quả có được với các lực nén tác dụng tự do.

Sheppard và Clapson cho kết quả thử nghiệm nén ép cao su như sau (bảng V.11):

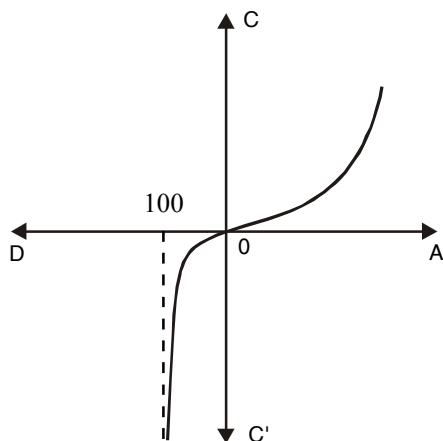
Bảng V.11: Nén ép cao su

Tỉ số diện tích trên diện tích ban đầu	Độ nén (%)	Trị số tương ứng của lực nén (kg/cm ²)
1,00	0	0
1,18	28,5	3,9
1,55	58,4	15,4
2,05	76,2	47,4
3,55	92,1	465
5,05	96,2	2.160
5,75	97,0	5.040
6,25	97,4	9.170

Lưu ý: Lực nén vỡ ứng với quả bóng nổ vào khoảng 9.000 kg/cm², trị số này nếu đem so với sức chịu kéo đứt ở thử nghiệm kéo dãn là vào khoảng từ 250 kg/cm² đến 300 kg/cm².

Kết quả này cho phép ta vạch ra một đường biểu diễn nén ép cũng như là ta vạch đường biểu diễn kéo dãn.

Ta cũng có thể gom hai đường biểu diễn vào chung cùng một đồ thị với lực kéo dãn đặt theo trục tung dương và lực nén theo trục tung âm, độ dãn tăng theo trục hoành dương và độ giảm bề



Hình V.7: đường biểu diễn nén ép và dẫn căng

dày theo trục hoành âm. Như thế ta có một đường biểu diễn liên tục về sự biến dạng của cao su đi từ độ nén tới độ kéo đứt, như hình sau đây (hình V.7).

Ta nhận thấy đường biểu diễn nén ép ít phức tạp hơn đường biểu diễn kéo dãn, vì lực nén tăng cực nhanh và bề lõm của phần đường biểu diễn này bao giờ cũng quay về phía trục tung. Hiển nhiên đường

biểu diễn nén ép có một đường tiệm cận dọc ứng với sự giảm bề dày 100%.

Ngoài các cuộc thử nghiệm nén đơn giản, có thể thực hiện được thử nghiệm về độ dư và “tính trễ” nén ép như trường hợp thử nghiệm kéo dãn.

Đối với cao su sống, thử nghiệm nén ép thường được dùng tới nhiều, nhưng mục đích chủ yếu là để cung cấp một số kiến thức theo qui ước về độ dẻo. Thiết bị chuyên dùng này được gọi là máy đo độ dẻo.

C. BIẾN DẠNG LIÊN TỤC

Từ trước ta chỉ xét tới những trường hợp mà mẫu cao su thử nghiệm bị biến dạng một lần hay một số nhỏ lần. Đối với ứng dụng thực tế của cao su lưu hóa, khảo sát các mẫu cao su chịu một số rất lớn biến dạng cùng loại liên tiếp theo nhịp độ nhanh rất hữu ích. Ta có thể nghiên cứu tới sự biến dạng qua kéo dãn dài, nén ép hay xoắn.

Trong mọi trường hợp, ta nhận thấy sau một thời gian lâu hay mau có sự xuất hiện ở bề mặt cao su các đường rạn nứt càng lúc sâu rộng dần.

Các đường rạn nứt xuất hiện là do nhiều nguyên nhân mà trong đó sự oxy hóa cao su có ảnh hưởng quan trọng nhất. Thật thế, nếu ta làm thực nghiệm ở khí trơ hay khí nitrogen chẳng hạn (không có oxygen) ta sẽ làm chậm xuất hiện đường rạn nứt rất nhiều. Để các đường rạn nứt xuất hiện, không cần phải cho cao su tiếp xúc với một lượng oxygen thật lớn vì nếu ta thử nghiệm ở trong oxygen nguyên chất thay vì ở môi trường không khí, ta không thấy có sự tăng hiện tượng nào đáng kể.

Nhưng mặt khác, việc cho thêm vào cao su chất kháng oxygen (antioxygen) đã chứng tỏ oxygen không phải là nguyên nhân duy nhất làm xuất hiện các đường rạn nứt. Thật thế, nếu ta cho vào cao su các chất kháng oxygen khác nhau có hiệu quả so sánh được về phương diện phòng chống lão hóa bình thường cho cao su, ta sẽ thấy chúng có hiệu quả rất thay đổi về việc làm xuất hiện chậm các đường rạn nứt.

Tầm quan trọng của sự biến dạng liên tục lặp đi lặp lại là có sự liên tục lặp đi lặp lại hiện tượng “trễ” và hậu quả hiện tượng nhiệt của nó đi kèm theo. Bởi thế, một vật dụng cao su chịu biến dạng liên tục sẽ tự phát nóng lên cho đến khi nào nó đạt được tới một nhiệt độ ứng với trạng thái cân bằng giữa lượng nhiệt trong cao su thoát ra và lượng nhiệt nhường lại ở môi trường xung quanh.

Đây là lý do vì sao vỏ xe⁽¹⁾ tự phát nóng lên trong lúc lăn bánh và vì sao một số cao su nhân tạo lại có “tính trễ” mạnh nóng lên nhiều hơn so với cao su thiên nhiên.

Sự nâng cao nhiệt độ này đôi khi rất quan trọng và dẫn đến hư hại ở phần trung tâm (ở trong) mẫu cao su.

1. Lớp xe: vỏ xe

D. TỈ TRỌNG CAO SU

Ta đã thấy cao su sống chịu một sự giảm nhẹ thể tích khi nó bị kéo dài. Nếu khối lượng không đổi, sự giảm thể tích sẽ gây ra sự tăng tỉ trọng cao su. Hiện tượng tăng tỉ trọng cũng được nhận thấy ở phần Racking cao su.

Đối với cao su lưu hóa, tỉ trọng đương nhiên tùy thuộc vào thành phần của hỗn hợp. Tỉ trọng của cao su đã lưu hóa có thể tính theo công thức $D = \frac{P}{V}$, với D là tỉ trọng cao su lưu hóa, P là khối lượng và V là thể tích cao su lưu hóa. Nhưng trường hợp muốn định hỗn hợp cao su chưa lưu hóa có tỉ trọng là bao nhiêu (thiết lập một hỗn hợp cao su), ta có thể áp dụng theo cách sau đây: tính ra thể tích từng nguyên liệu hóa chất sử dụng theo khối lượng sử dụng của chúng, tỉ trọng của hỗn hợp cao su lưu hóa sẽ là tổng khối lượng chia cho tổng thể tích, chẳng hạn như:

Thành phần hỗn hợp X	Khối lượng (kg)	Tỉ trọng	Thể tích (dm ³)
- cao su tờ xông khói	100	0,93	107,5
- oxy kẽm (ZnO)	5	5,6	0,89
- lưu huỳnh	3	2	1,5
- MBT (Bayer)	0,75	1,41	1,53
- stearic acid	1,25	0,92	1,36
	110 kg		111,78 dm ³

Vậy tỉ trọng của hỗn hợp lưu hóa X hay cao su lưu hóa X là :

$$D = \frac{110}{111,78} = 0,98$$

E. TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CAO SU

Các tính chất điện học của cao su (cao su thô, cao su lưu hóa có chứa hoặc không chứa chất phụ gia vô cơ) đều quan trọng vì

chức năng của nó như là chất cách điện cao trong việc chế biến dây điện và dây cáp điện.

Ta biết cao su thô không phải là một chất hóa học nguyên chất. Ngoài hydrocarbon cao su ra còn có sự hiện diện của tỉ lệ nhỏ chất khác, chúng có ảnh hưởng xấu tới toàn bộ tính chất điện.

Đó là nguyên nhân mà ta muốn tìm cao su có tính chất điện tốt nhất, trước tiên ta phải tinh khiết hóa nó. Sự tinh khiết hóa này có thể thực hiện cho cao su khô bằng cách rửa, nhưng ta có thể tinh khiết hóa ngay chính từ latex.

Bảng V.12 sau đây chứng minh hàm lượng chất bẩn của một latex thay đổi như thế nào trong nhiều lần xử lý kem hóa:

Bảng V.12: Ảnh hưởng “kem hóa”⁽¹⁾ liên tục tới hàm lượng chất bẩn cao su.

	Chất chiết rút acetone (%)	Đạm (%)	Tro (%)
Latex thường	5,20	0,70	1,00
Sau 1 lần kem hóa	3,24	0,33	0,42
Sau 2 lần kem hóa	2,83	0,24	0,15
Sau 3 lần kem hóa	2,48	0,10	0,09

Về cao su lưu hóa, mặc dù đã có nhiều nghiên cứu, ta không thể nào lập được tương quan hoàn toàn đúng giữa hóa chất mà ta trộn vào cao su và tính chất điện cả hỗn hợp, nhằm xác định trước các tính chất điện của hỗn hợp này.

Sau hết, người ta cho biết có hạn chế tới những cuộc nghiên cứu về tính điện tạo ở cao su qua sự cọ xát và về tính cảm ứng từ của cao su.

1. Kem hóa: crémage, đó là phương pháp đậm đặc hóa latex tươi cũng vừa là một trong các phương pháp tinh khiết hóa.

F. TÁC DỤNG CỦA CHẤT LỎNG

Ở đây ta không nói tới tác dụng hóa học của các chất lỏng vào cao su.

Về phương diện vật lý, nhiều chất lỏng có tác dụng tới cao su thể hiện qua sự nở lớn hay chuyển thành dung dịch, nhất là ở trường hợp của các phó sản dầu mỏ: benzene, dẫn xuất benzene, chất béo, sulfur carbon, dẫn xuất halogen hóa của hydrocarbon, v.v...

Trong trường hợp cao su sống, khi ta cho nó tiếp xúc với một trong các chất lỏng này, kết quả có được sẽ khác nhau tùy theo cao su chưa qua một tiến trình xử lý nào hay cao su đã được xử lý.

Ở trường hợp thứ nhất, chẳng hạn nếu ta dùng cao su có được qua cách bốc hơi nước latex đơn giản, ta nhận thấy nó tăng nhanh thể tích lên nhiều hoặc ít cho tới một giới hạn nào đó nó không thay đổi nữa.

Ngược lại nếu ta dùng cao su đã qua xử lý ở máy nhồi cán, ta nhận thấy nó nở lên cho tới khi tan hoàn toàn trong chất lỏng thành một dung dịch đồng nhất và nhầy ít nhiều hoặc thành một "gel". Cao su càng ít bị nhồi cán bao nhiêu, độ nhớt của dung dịch càng lớn bấy nhiêu. Bảng V.13 sau đây chứng tỏ ảnh hưởng của sự nhồi cán cao su tới độ nhớt của dung dịch như thế nào.

Bảng V.13: Ảnh hưởng nhồi cán cao su tới độ nhớt dung dịch của nó

Số lần đi qua giữa 2 trục máy nhồi cán	Độ nhớt (centipoises)
0	27,9
7	16,1
15	9,6
37	3,4
100	1,5

Độ nhớt của dung dịch cao su cũng tùy thuộc vào độ đậm đặc của nó. Độ đậm đặc dung dịch càng lớn, độ nhớt càng cao cho trường hợp cao su đã qua một lần nhồi cán nhất định.

Như vậy trên thực tế người ta qui định có hai yếu tố ảnh hưởng tới độ nhớt của một dung dịch, độ đậm đặc và sự nhồi cán cao su.

Các yếu tố khác còn có thể có ảnh hưởng tới độ nhớt, chẳng hạn như bản chất của dung môi. Bảng V.14 sau đây cho độ nhớt của các dung dịch có được cho cùng một cao su ở cùng độ đậm đặc, ở nhiều loại dung môi khác nhau:

Bảng V.14: Ảnh hưởng bản chất dung môi tới độ nhớt

Dung môi	Độ nhớt (centipoises)
- tetrachlorocarbon	22,4
- heptan	15,7
- toluene	13,2
- benzene	12,5
- xylene	10,9
- sulfur carbon	9,7
- ether	3,9

Ta cũng có thể biến đổi được độ nhớt của một dung dịch bằng cách cho chất lỏng khác thêm vào mà chúng không hẳn là dung môi cao su. Chẳng hạn như, nếu ta cho một lượng nhỏ rượu hay acetone vào một dung dịch cao su benzene, sẽ giảm được độ nhớt của nó. Bảng V.15 sau đây chứng tỏ ảnh hưởng của chất lỏng không hẳn là dung môi tới độ nhớt của một dung dịch cao su:

Bảng V.15

rượu	methylic	ethylic	amyllic
- số c.c. (ml) cho vào	0 1 2	0 4 5	0 15 17
- độ nhớt (cp)	94 58 44	94 43 37	94 55 49

Trên thực tế, ta thường sử dụng các dung dịch không phải chỉ gồm có cao su và dung môi, mà còn có chất cần thiết cho lưu hóa và nhiều chất phụ gia khác. Vài chất có thể ngăn cản sự hòa tan thành dung dịch, như khói đen carbon chẳng hạn.

Dung môi tốt nhất của cao su sống là các hydrocarbon vòng, phương hương, chi phương; các hydrocarbon halogen hóa, và ether (ethylic, isopropylic), ester (như acetate butyl), hợp chất dị hoàn (piperidine, thiophene), hợp chất sulfur hóa (sulfur carbon, ethylmercaptan), vài amine (dimethylaniline) hay cetone (oxy mesityl)... Ngược lại có một số chất không có tác dụng rõ ràng, ta có thể đề cập tới đa số hợp chất hydroxyl, acid carboxylic, cũng như một số aldehyde, ether, cetone (nhất là acetone), amine và hợp chất nitro.

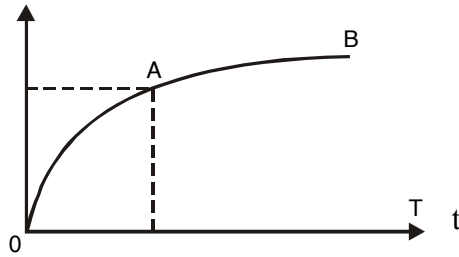
Các chất lỏng có ảnh hưởng tới cao su sống cũng có tác dụng tới cao su lưu hóa. Tác dụng này thể hiện ở nhiệt độ bình thường qua sự nở lớn thay đổi theo chất lỏng và thành phần hỗn hợp cao su lưu hóa. Bảng V.16 sau đây cho biết ảnh hưởng của nhiều chất lỏng khác nhau tới độ trương nở cao su lưu hóa:

Bảng V.16

Chất lỏng	độ trương nở (%)
- sulfur carbon	550
- benzene	290
- ether	150
- acetone	11
- rượu amylic	6,2

Ta không thể nào tìm được những tương quan giúp tiên liệu đầy đủ về sự kết hợp của cao su trong một môi trường chất lỏng theo hóa tính hay lý tính của chất lỏng ấy. Độ trương nở và tốc độ càng lớn bao nhiêu, thì độ nhớt và độ sôi của chất lỏng càng nhỏ thấp bấy nhiêu; nhưng điều này chỉ nghiệm đúng cho chất lỏng có cùng chức hóa học.

Ta có thể vạch một đường biểu diễn của một mẫu cao su trương nở trong một chất lỏng đã định bằng cách đặt trục hoành là thời gian ngâm và trục tung là độ tăng thể tích tương ứng. Đường biểu diễn trương nở theo thời gian tổng quát sẽ có dạng như hình V.8 sau đây:



Hình V.8: đường biểu diễn trương nở theo thời gian

Đường biểu diễn này có hai phần khác nhau rõ ràng. Phần thứ nhất OA ứng với độ trương nở tăng lên tương đối nhanh trong lúc đầu thử nghiệm. Phần thứ hai AB thể hiện độ trương nở tăng lên chậm hơn. Hệ số góc của phần này là một trong các đặc tính của tác dụng chất trương nở sử dụng.

Bảng V.17 sau đây cho vài kết quả đạt được trong thí nghiệm nghiên cứu về độ trương nở trong nhiều chất lỏng khác nhau của cao su lưu hóa đơn giản với lưu huỳnh:

Bảng V.17

	A	B	C
- tetrachloro carbon	659	133	8,9
- chloroform	651	71	24,0
- sulfur carbon	583	42	18,0
- toluene	504		
- xylene	501	101	7,6
- benzene	489	92	9,0
- ét xăng terebenthin	483	390	69,0
- dầu hỏa	389	98	8,4
- aniso	323	163	3,4
- dầu paraffin	303	460	1,0
- ether ethylic	243	39	3,0
- acetate amyl	237	168	13,0
- ether dầu hỏa	234		
- nitrobenzene	145	400	3,8
- aniline	14		0,1

Cột A là cột độ trương nở % tương ứng với điểm A của hình V.8; cột B là cột thời gian tính bằng giờ, nó tương ứng với điểm A và cột C là cột hệ số góc của phần gần như thẳng hàng của đường biểu diễn, hệ số góc này được diễn tả qua sự tăng độ trương nở trong 100% giờ (trong toàn bộ thời gian thí nghiệm).

Nếu ta thử nghiệm cho trương nở ở các nhiệt độ cao hơn nhiệt độ bình thường, ta sẽ thấy nhiệt tác dụng tới hai phần mà đã phân biệt ở đường biểu diễn trương nở theo cách khác biệt nhau. Trị số trục tung ở điểm A chỉ tăng lên nhẹ, trong lúc hệ số góc của phần AB trái lại tăng lớn một cách nổi bật. Điều này cho biết sự tăng độ trương nở liên tục nhạy với nhiệt độ cao hơn. Cũng có thể hòa tan được cao su lưu hóa nếu ta ngâm nó ở nhiệt độ đầy đủ và với thời gian khá lâu. Đây chính là nguyên tắc của phương pháp định lượng của chất độn ở cao su lưu hóa.

Về tốc độ trương nở, kết quả đạt được thay đổi khá nhạy theo dạng và thể tích của mẫu thử sử dụng. Như vậy để có kết quả có thể so sánh với nhau được, ta phải dùng những mẫu cao su có cùng dạng và thể tích.

Một tác dụng quan trọng tới cao su lưu hóa của chất trương nở là làm giảm cơ tính của nó một cách có hiệu quả.

Cao su đã trương nở trở nên ít căng dài và nhất là giòn nhiều hơn.

Chẳng hạn, một hỗn hợp cao su lưu hóa “thuần túy cao su” nở suốt 7 ngày trong xăng, sức chịu kéo đứt của nó từ 200 kg/cm² sẽ giảm xuống còn 15 kg/cm² và độ dãn từ 700% xuống còn 500% thì đứt. Đồng thời độ cứng bị giảm xuống nhiều.

Những hậu quả trở nên bất lợi nghiêm trọng khi ta chế tạo các vật dụng dùng vào mục đích tiếp xúc với chất lỏng có khả năng làm nở chúng lên (như “cúp bel” thắng). Ta có thể cứu vãn bằng cách lập thành phần hỗn hợp thích hợp; nhưng vấn đề này được đáp ứng nhiều hơn là phải dùng tới cao su nhân tạo và chất tổng hợp.

CHƯƠNG VI

SỰ LƯU HÓA

Lưu hóa là một phản ứng quan trọng nhất của cao su sống. Chính nhờ khám phá ra nó mà kỹ nghệ cao su trên thế giới phát triển mạnh mẽ to lớn như ngày nay.

A. ĐẠI CƯƠNG

Trước khi đi tới khảo sát chi tiết sự lưu hóa, ta nói vắn tắt tới sự khám phá phản ứng này, nguồn gốc danh từ và định nghĩa.

I. Lịch sử:

Vào một ngày mùa đông năm 1839 tại New York (Mỹ), Charles Goodyear (Thương gia Mỹ) thoa lưu huỳnh vào cao su sống với mục đích đơn giản là “làm cho nó khô”, tức là làm mất tính dính của cao su (theo phương pháp chỉ dẫn ở văn bằng Mỹ số 1.090 của N. Hayward). Do sự bất cẩn, Goodyear làm rơi một mẫu cao su đã thoa lưu huỳnh vào lò sưởi, nó nóng lên một lúc và sắp bốc cháy.

Ông vội ném mạnh ra ngoài trời, rơi nằm lạnh giá trên đá nứt nẻ. Ngày hôm sau, tìm lại mẫu cao su này đã qua những xử lý xấu là cực nóng và cực lạnh, ông thấy nó vẫn mềm dẻo và đàn hồi.

Như vậy sự tác dụng của nhiệt vào hỗn hợp cao su và lưu huỳnh đã quyết định chất lượng rất quý báu của cao su tính đàn hồi và độ bền dai của nó, vừa triệt tiêu tính dính của nó.

Nhưng chính Thomas Hancock, nhà phát minh Anh đã khám phá trở lại sự lưu hóa, mới là người liên quan tới việc đặt tên phương pháp, theo lời tự thuật trong quyển nhật ký của ông.

Trần tình với bạn ông, Brockedon, mọi chi tiết về sự chế hóa và nhờ đặt một tên gọi để chỉ sự biến đổi mà cao su đã chịu; Brockedon đề nghị gọi là “vulcanisation”, danh từ “vulcain” có nghĩa là thần lửa và núi lửa, bởi lưu huỳnh được trích lấy từ núi lửa và lửa tham gia cung cấp nhiệt cần thiết cho sự hóa hợp. Kể từ đó phản ứng này được gọi là “vulcanisation” (Pháp), “vulcanization” (Anh Mỹ) và Việt Nam gọi là “sự lưu hóa”⁽¹⁾.

Ngày nay danh từ này có hai điều làm cho sai nghĩa bởi vì ta có thể thực hiện được “sự lưu hóa”:

1. Không cần phải có nhiệt tham gia.
2. Dùng chất khác với lưu huỳnh.

Theo ngôn ngữ Anh, người ta còn biểu thị công việc này bằng một danh từ khác, đó là chữ “cure” có nghĩa là sự chữa bệnh, phản ánh gần đúng hơn.

Theo ngôn ngữ của ta, công việc này còn được gọi là “hấp chín” hay “hóa chín” trong đó từ “hấp chín” có ý nghĩa biểu hiện có nhiệt tham gia (hấp bánh), do đó có thể tạm gọi là “hóa chín” để có thể hiểu ngay có sự khác biệt giữa cao su sống và cao su đã chịu sự biến đổi theo phản ứng này.

Theo soạn giả, vì hầu hết mọi nhà chế biến vật dụng cao su ở nước ta đều sử dụng lưu huỳnh để biến đổi nó, nên ta vẫn dùng danh từ “lưu hóa”, không những để chỉ sự hóa hợp giữa lưu huỳnh và cao su mà còn để chỉ sự hóa hợp của các chất khác có cùng tác dụng tương tự; trong trường hợp cuối này, chẳng hạn dùng selenium thay thế cho lưu huỳnh, ta sẽ gọi là “lưu hóa cao su với selenium”.

1 Một số nhà chế biến tại nước ta còn gọi là “hấp chín” hay “hóa chín” cao su.

II. Định nghĩa:

Vì hiện tượng lưu hóa không còn ứng với nguyên ngữ của nó nữa và ý nghĩa của nó càng rộng thì định nghĩa càng phải đầy đủ hơn.

So sánh lý tính cao su sống và lý tính cao su lưu hóa (chương V) ta thấy tính dẻo của cao su sống nổi bật hơn rất nhiều so với cao su lưu hóa, do đó mà người ta định nghĩa lưu hóa là sự biến đổi của cao su có xu hướng từ trạng thái dẻo ưu việt đối qua trạng thái đàn hồi ưu việt.

Nhưng định nghĩa này khiến ta nghĩ tính đàn hồi có được là nhờ vào lưu hóa, trong lúc tính đàn hồi là một tính chất sẵn có của phân tử cao su.

Hiện nay, định nghĩa sau đây có vẻ hợp lý hơn: lưu hóa là sự biến đổi của cao su, có xu hướng duy trì tính đàn hồi vừa làm giảm tính dẻo của nó.

Định nghĩa này thật ra chưa hoàn toàn đủ ý, chẳng hạn lưu hóa cao su ebonite (cao su cứng đặc biệt) bằng cách sử dụng lưu huỳnh để biến đổi cao su sống. Cao su ebonite này hầu như không còn tính đàn hồi và bị nhiệt dẻo. Nhưng trường hợp này ta có thể đưa vào ngoại lệ. Do đó ta vẫn chấp nhận định nghĩa trên.

Trên thực tế, cao su lưu hóa có tính chất thay đổi theo loại, bản chất, tỉ lệ dùng của hóa chất nhồi trộn vào cao su, v.v... cả đến phương pháp thực hiện, cách xử lý, ảnh hưởng máy móc thiết bị, điều kiện nhiệt độ, v.v... do đó theo ý tác giả, ta có thể xem ý nghĩa của lưu hóa là sự biến đổi của cao su sống trở thành vật liệu bền hơn, tuổi lão hóa cao hơn theo ý muốn tương đối của ta.

Chẳng hạn vật dụng cao su là trục xây xát lúa gạo cần phải đạt được lực chịu ma sát cao, bao tay cao su cần phải có độ xé rách, kéo đứt cao; joint chịu dầu chịu nhiệt, v.v...

III. Chất lưu hóa:

Sau khi đã đề cập tới định nghĩa lưu hóa và ý nghĩa tương thích về danh gọi, ta đồng ý từ “lưu hóa” không phải chỉ là một phản ứng nhiệt giữa lưu huỳnh và cao su, và như thế “chất lưu hóa” không phải là lưu huỳnh duy nhất.

Nếu không kể tới các nghiên cứu của các phòng thí nghiệm nước ngoài chứng minh là có thể thực hiện lưu hóa qua sự tham gia của năng lượng nguyên tử, thì bao giờ thực hiện lưu hóa cũng phải nhờ vào một hóa chất gọi là “chất lưu hóa”⁽¹⁾.

Sau đây là chất lưu hóa đã khám phá ra được:

Năm	Nhà phát minh	Chất lưu hóa
1839	Goodyear	lưu huỳnh
1842	Hancock	lưu huỳnh
1846	Parkes	chloride sulfur (lưu hóa nguội)
1847	Burke	pentasulfur antimoine
1912	Ostromislensky	dẫn xuất nitro (polynitrobenzene)
1913	Klopstock	halogenur selenium và tellurium
1915	Ostromislensky	peroxide benzoyl
1918	Peachey	lưu huỳnh sinh ra ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$)
1918	Boggs	selenium
1921	Buizov	diazoaminobenzene và dẫn xuất
1921	Romani	disulfur tetraalcolthiuram
1925	Le Blanc và Kroger	thiocyanate sulfur
1931	Fisher	quinone halogen hóa
1932	Edland	tellurium
1933	Fisher	phenol hay amine + oxy
1934	Midgley, Henne và Shepard	hợp chất kim loại hữu cơ
1936	Fisher	quinone imine
1939	Rubber Stichting	nhựa phenol formol tích cực
1940	Dufraise và P. Compagnon	lưu hóa bởi “prothèse-synèse”

1. Nếu gọi theo một số nhà chế biến cao su lưu hóa là sự hấp chín hay hóa chín cao su sống thì “thuốc chín” chính là chất lưu hóa, như lưu huỳnh chẳng hạn, gọi MBT (Mercapto benzo thiazole) là thuốc chín hay bột chín vàng là sai nghĩa, vì nó không có tác dụng “làm cho cao su chín” mà có tác dụng “gia tốc chín” hay “thúc giục cho mau chín”. Thí dụ: một hỗn hợp gồm cao su 100 phần, MBT 2 phần (hay hơn) oxy kẽm 5 phần, đem nung ở bất cứ nhiệt độ nào và bất cứ thời gian nào, hỗn hợp này không bao giờ “chín”.

Về phương diện thực tế, tất cả những chất này đều có tầm mức quan trọng khác nhau. Dù rằng vài chất lưu hóa đã được ứng dụng vào công nghiệp cao su, nhưng có thể nói chỉ có lưu huỳnh là chất được sử dụng phổ thông nhất.

B. LƯU HÓA VỚI LƯU HUỖNH

I. Trường hợp lưu huỳnh duy nhất

Đây là trường hợp đơn giản nhất. Trộn vào cao su sống một lượng lưu huỳnh nào đó (thực hiện bằng cách nhồi cán qua máy). Khi hỗn hợp đã đều, cho nó vào khuôn xiết lại, rồi cho khuôn nóng lên. Ngay từ nhiệt độ cao hơn độ nóng chảy của lưu huỳnh (120°C), lưu huỳnh khuếch tán và tan vào cao su một phần với tỉ lệ tùy theo điều kiện chế hóa.

Chắc chắn có xảy ra sự hóa hợp giữa lưu huỳnh và cao su, bởi vì áp dụng nhiều phương pháp phân giải hóa học không thể nào tìm lại được tổng số lưu huỳnh mà ta đã cho vào cao su. Lượng lưu huỳnh “hóa hợp” này hiển nhiên thay đổi theo tỉ lệ lưu huỳnh cho vào hỗn hợp, cũng như theo nhiệt độ và thời gian nung nóng.

I.1. Cao su “mềm” và cao su “ebonite”:

Trên thực tế tính chất của cao su lưu hóa thay đổi theo tỉ lệ lưu huỳnh hóa hợp. Người ta đánh giá chỉ cần lượng tối thiểu của lưu huỳnh hóa hợp 0,15 phần là đủ xác định có sự lưu hóa. Cao su có:

– Từ 0,15% đến 8% tới 10% lưu huỳnh hóa hợp: ta có cao su lưu hóa mềm, tức là sản phẩm thương mại thông thường (đương nhiên ngoài lưu huỳnh và cao su còn có hóa chất khác cho vào tùy theo nhu cầu, ở đây chỉ tính theo lượng S hóa hợp với cao su).

– Từ 10% đến 25% lưu huỳnh hóa hợp: ta có cao su bán ebonite có độ bền thấp, ít đàn hồi và không có lợi.

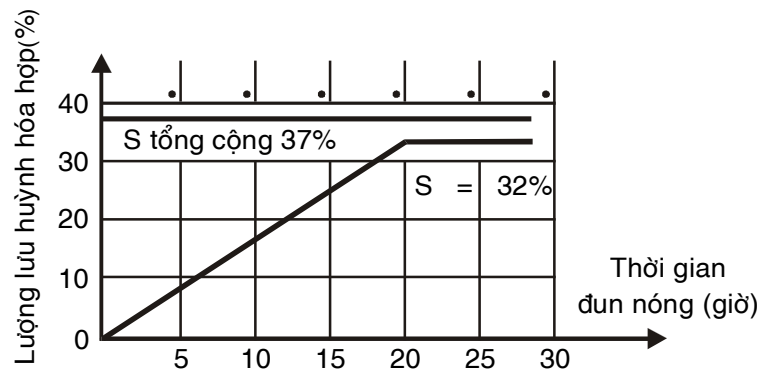
– Từ 25% đến 32% lưu huỳnh hóa hợp: ta có cao su ebonite là chất cứng, rất bền và gần như bị mất tính đàn hồi.

I.2. Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su:

Các thực nghiệm của Spence và Young đã giúp cho ta có ý niệm về sự hóa hợp xảy ra ở hỗn hợp đơn giản gồm cao su và lưu huỳnh.

Spence và Young nung nóng một hỗn hợp cao su có chứa 37% lưu huỳnh ở nhiệt độ 135°C, suốt nhiều khoảng thời gian khác nhau và cứ mỗi khoảng lấy mẫu thử ra phân giải định lượng lưu huỳnh hóa hợp. Kết quả là lượng lưu huỳnh hóa hợp tăng lên theo thời gian nung nóng và tối đa chỉ đạt được 32% sau 20 giờ nung nóng; nếu nung nóng tiếp tục, sự hóa hợp vẫn không xảy ra (hình VI.1)

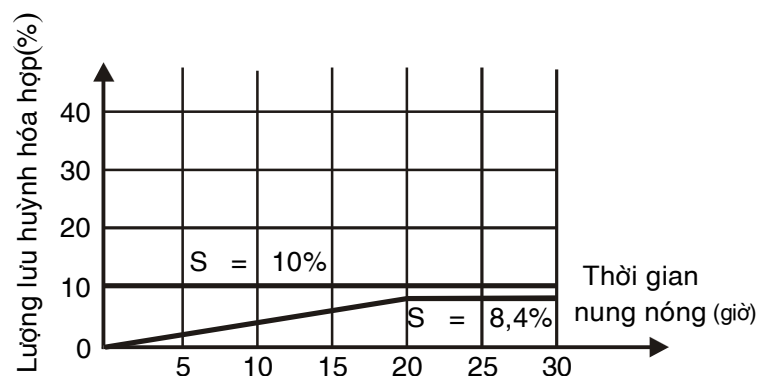
Nhưng nếu ta cho vào hỗn hợp 10% lưu huỳnh thay vì là 37%



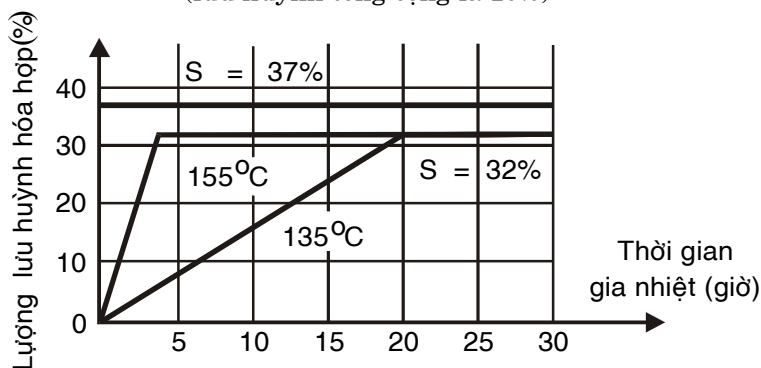
H.VI.1: Lượng lưu huỳnh hóa hợp theo thời gian nung

ta sẽ thấy vận tốc hóa hợp của lưu huỳnh yếu hơn nhiều, ở cùng điều kiện nung nóng. Lần này lượng lưu huỳnh hóa hợp tối đa chỉ là 8,4% sau 20 giờ nung nóng và lượng lưu huỳnh hóa hợp cũng tăng lên tỉ lệ với thời gian nung nóng (hình VI.2).

Mặt khác, tốc độ hóa hợp của lưu huỳnh cũng tùy thuộc vào nhiệt độ nung nóng hỗn hợp. Trong thực tế, hệ số nhiệt độ là vào khoảng 2,5 tức là tốc độ của phản ứng tăng lên gấp 2,5 lần khi nhiệt độ tăng lên 10°C. (hình VI.3)



Hình VI. 2: Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su ở 135°C
(lưu huỳnh tổng cộng là 10%)



Hình VI. 3: Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su
ở 135°C và 155°C (lưu huỳnh tổng cộng là 37%)

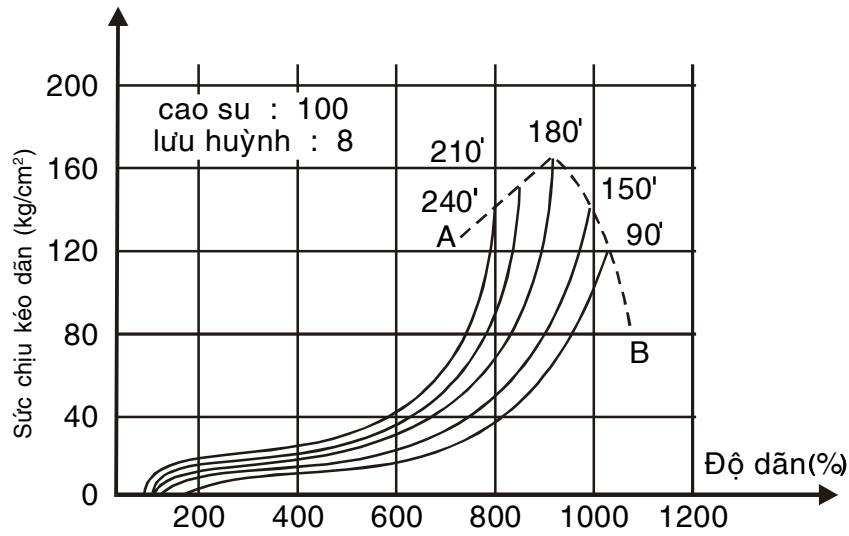
1.3. Ảnh hưởng của yếu tố khác:

Lượng lưu huỳnh hóa hợp không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng tới giá trị của cao su lưu hóa. Các tính chất cơ lý của cao su lưu hóa (độ bền và độ đàn hồi) cũng như chất lượng của sản phẩm lệ thuộc, thay đổi theo nhiệt độ và thời gian nung nóng và không thể nào đánh giá chúng được theo hàm lượng lưu huỳnh hóa hợp, kể cả ước lượng.

Để theo dõi diễn tiến lưu hóa, cần phải đo các trị số của tính chất cơ lý, đặc biệt nhất là độ chịu kéo đứt và độ dãn kéo căng.

Các lược đồ sau đây lần lượt chứng minh ảnh hưởng của thời gian lưu hóa, nhiệt độ lưu hóa và tỉ lệ lưu huỳnh cho vào hỗn hợp, tới tính chất cơ lý của cao su lưu hóa.

Đồ thị (hình VI. 4) sau đây ứng với một hỗn hợp gồm 100 phần cao su và 8 phần lưu huỳnh được nung nóng tới 147°C, trong suốt thời gian từ 90 phút đến 240 phút. Ta thấy thời gian lưu hóa tăng lên làm cho “module” tăng theo⁽¹⁾, nhưng độ bền đứt hạ xuống theo độ bền tối đa.

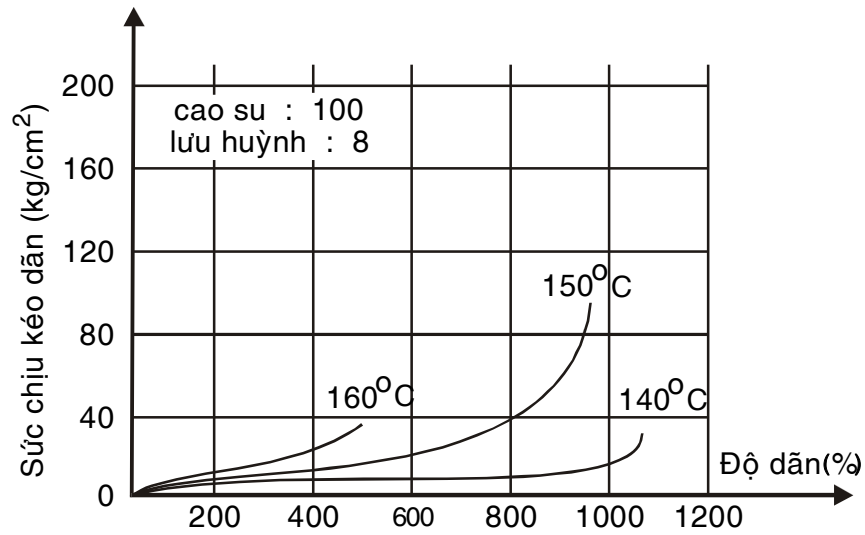


Hình VI.4: Ảnh hưởng của thời gian lưu hóa tới cơ tính cao su lưu hóa (loại mềm)

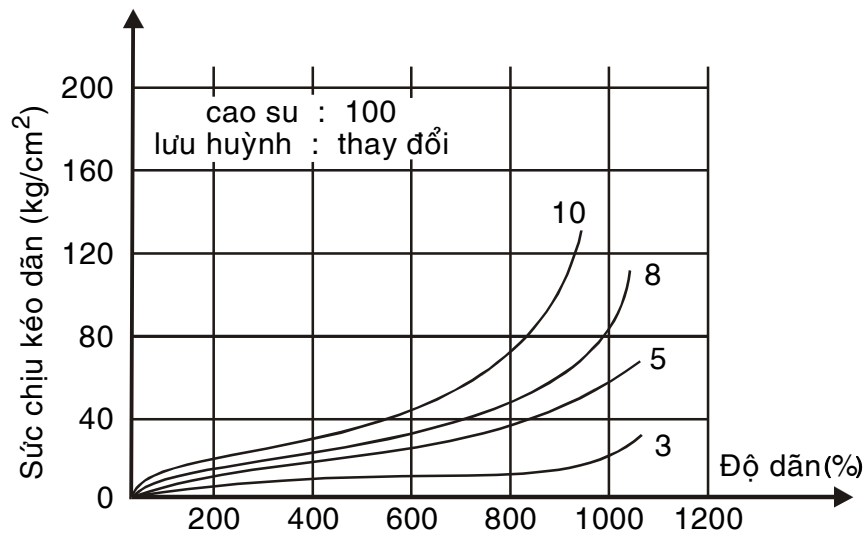
Qua hình VI.5 sau đây ứng với cùng hỗn hợp gồm 100 phần cao su, 8 phần lưu huỳnh, nung nóng suốt 120 phút ở 140°C, 150°C và 160°C, ta thấy sự tăng nhiệt độ thể hiện qua sự tăng tốc lưu hóa làm cho “module” tăng lên, sức chịu kéo đứt đi lên tới độ tối đa rồi giảm xuống, độ giãn đứt giảm dần.

Sau hết, qua hình VI.6 sau đây ứng với các hỗn hợp gồm 100 phần cao su có chứa lần lượt 3, 5, 8 và 10 phần lưu huỳnh, tất cả đều được nung nóng ở 147°C trong cùng thời gian 120 phút: chúng tỏ sự tăng tỉ lệ lưu huỳnh thể hiện qua độ lưu hóa cao hơn vì các tính chất cơ lý đều tốt hơn lên.

1. Module: độ chịu kéo dài ở một độ giãn đã định, (xem chương Lý tính của cao su).



Hình VI.5: Ảnh hưởng của nhiệt độ lưu hóa tới cơ lý tính cao su lưu hóa



Hình VI.6: Ảnh hưởng của tỉ lệ lưu huỳnh tới cơ lý tính cao su lưu hóa

I.4. Hiện tượng phụ:

Một cách tổng quát, cũng một hỗn hợp gồm 100 phần cao su và 8 phần lưu huỳnh chẳng hạn, cần nung nóng gần 2 giờ ở 150°C và 5 giờ vào khoảng 140°C để cung cấp một sản phẩm bền và đàn

hồi. Nhưng sản phẩm này lại bảo tồn xấu; nó mất nhanh chóng các tính chất nổi bật mà nó đã có, độ bền của nó thấp đến nỗi ta xé bằng tay được, ta gọi nó đã bị lão. Sự nung nóng lâu dài mà cao su phải chịu đã gây ra sự tan rã phân tử làm cho nó dễ hư hỏng hơn; mặt khác, người ta nhận thấy cao su càng chứa nhiều lưu huỳnh hóa hợp bao nhiêu, nó càng hư hỏng nhanh bấy nhiêu.

Ta cũng cần lưu ý là lưu huỳnh tự do còn tồn tại ở cao su đã lưu hóa có xu hướng tự hóa hợp dần dần với cao su; sự hóa hợp này với vận tốc nhanh hay chậm tùy thuộc vào điều kiện tồn trữ hỗn hợp cao su, nó gây ra “sự hậu lưu hóa” biến đổi các tính chất ban đầu của cao su lưu hóa.

Sau cùng, một lượng lưu huỳnh tự do quá dư có thể kết tinh ở mặt cao su đã lưu hóa, tạo thành một lớp bụi lấm chấm vàng hơi trắng; đó là hiện tượng “phát mụn ở da” (efflorescence) hay nổi mốc.

Như vậy trên thực tế ta không thực hiện lưu hóa với lưu huỳnh duy nhất, mà ngay từ đầu của kỹ nghệ cao su, người ta đã cho thêm vào hỗn hợp cao su vài hóa chất khác để gia tốc tốc độ hóa hợp của lưu huỳnh: đó là chất xúc tiến lưu hóa, giúp rút ngắn thời gian lưu hóa và giảm tỉ lệ lưu huỳnh sử dụng xuống. Các khảo cứu đã chứng minh liều dùng 20% lưu huỳnh ghi trong văn bằng số 1844 của Goodyear đã hạ xuống dần dần và cho tới nay thực sự chỉ từ 2% đến 3% (max).

Từ năm 1840 đến 1900 là thời kỳ dựa vào kinh nghiệm của công nghiệp cao su, người ta chưa biết rõ lượng lưu huỳnh sử dụng. Nhưng kể từ năm 1900 đến nay, tỉ lệ sử dụng giảm dần và biết rõ.

II. Lưu huỳnh và chất xúc tiến lưu hóa

Ta sẽ khảo sát chi tiết “chất xúc tiến lưu hóa” trong chương XII. Chúng là những chất cần thiết trên thực tế, do đó ta không thể không nói về tác dụng và ảnh hưởng của chúng.

II.1. Sự gia tốc lưu hóa:

Như đã nói ở trên, một hỗn hợp cao su và lưu huỳnh duy nhất cần phải nung nóng tới khoảng 5 giờ ở 140°C mới có thể cho được một sản phẩm lưu hóa kỹ thuật có thể dùng được.

Cũng hỗn hợp cao su đó, nếu ta cho thêm vào chất oxy kẽm (ZnO) thì thời gian lưu hóa có thể giảm xuống được 1 giờ. Nếu cho thêm vào chất aniline, ta sẽ rút ngắn thời gian này được phân nửa; với thiocarbanilide, chỉ cần có 2 giờ; với mercapto-benzothiazole (MBT), chỉ còn 30 phút; với các chất thiuram chỉ cần vài phút và chỉ trong vài giây là với các chất nhóm dithiocarbamate.

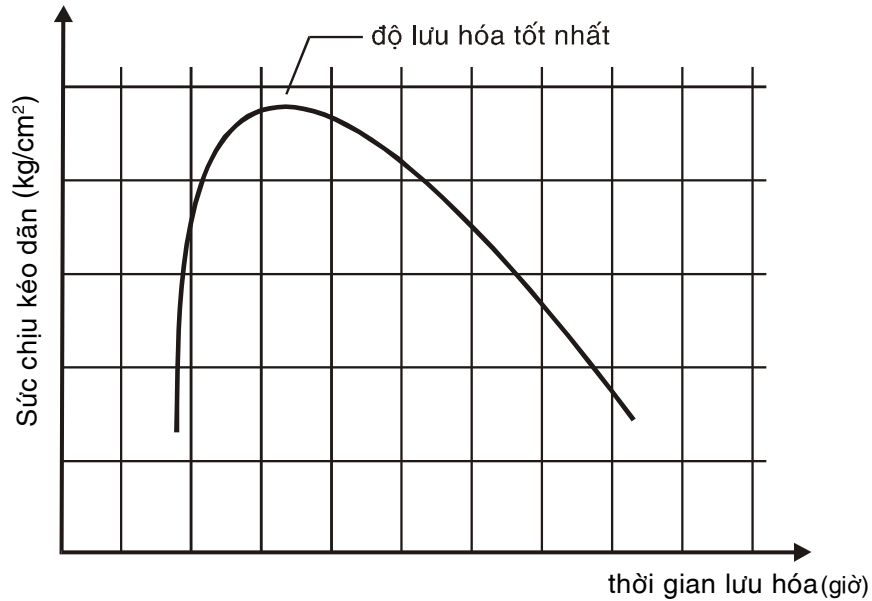
Ta phải lưu ý là vận tốc lưu hóa cũng thay đổi theo nhiệt độ.

Như vậy, dùng các chất gia tốc lưu hóa ta có thể thực hiện lưu hóa ở nhiệt độ và thời gian mà ta muốn (điều kiện thấy tốt nhất cho mục đích theo đuổi).

II.2. Đặc tính lưu hóa:

Lưu hóa là một tiến trình lũy tiến và hỗn hợp cao su khi được nung nóng sẽ trải qua nhiều trạng thái nối tiếp nhau, đó là đặc tính. Như thế, trong quá trình nung nóng một khuôn có hỗn hợp cao su được gia tốc lưu hóa, ta sẽ thấy có nhiều hiện tượng khác nhau.

Sau vài phút, hỗn hợp cao su có độ dẻo của một thể nhão nhầy. Muộn hơn một chút, hỗn hợp cao su này tháo lấy ra khuôn dễ dàng, nó mềm, giữ những biến dạng (theo dạng của khuôn) mà nó phải chịu và nếu ta cắt ra thì mặt cắt của nó hãy còn dính với nhau: hỗn hợp đã được định hình. Tiếp tục nung nóng lên, cao su dần dần trở nên đàn hồi hơn và đặc hơn. Ta sẽ thấy sức chịu kéo dần tăng lên nhanh (hình VI.7), đạt tới một đỉnh cực đại bệt nhiều hay ít. Người ta gọi “độ lưu hóa tốt nhất” (optimum de vulcanisation) là thời kỳ ngắn nhất ở nhiệt độ đã cho, truyền vào hỗn hợp cao su sức chịu kéo dần hay kéo đứt tối đa.



Hình VI.7: “hóa chín” hay lưu hóa không có “đồi” (sans plateau)

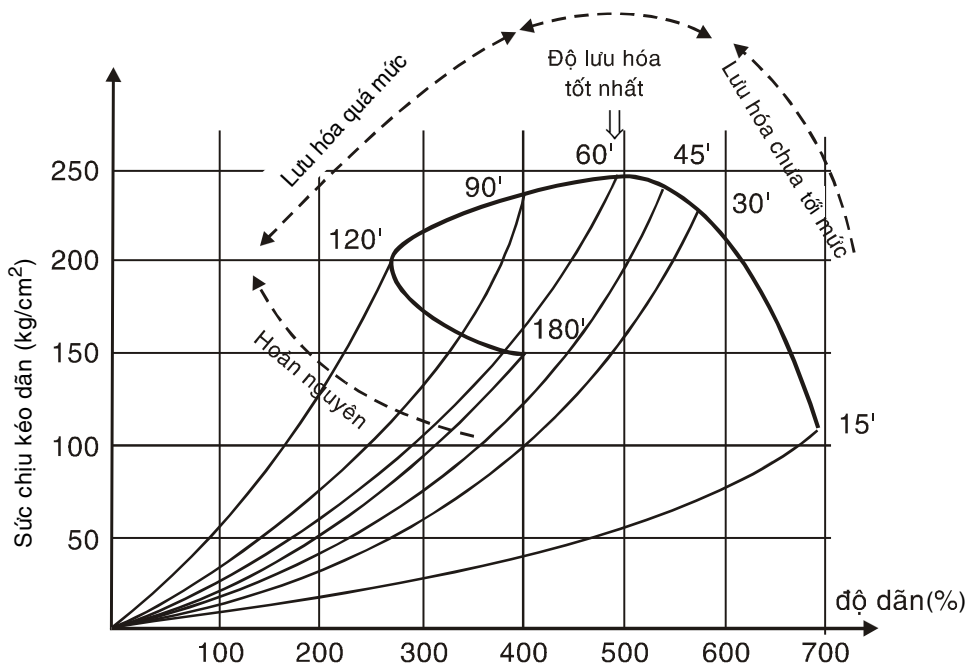
Tuy nhiên, các trị số của sức chịu kéo đứt và độ giãn đứt có ý nghĩa thuộc về lĩnh vực nghiên cứu hơn, vì đa số các vật dụng cao su không được làm việc ở những điều kiện như thế. Người ta cũng thường sử dụng “module” là lực kéo cần thiết để đưa cao su tới một độ giãn dài đã định. Một “module” cao ứng với sản phẩm dai cứng, “module” thấp ứng với sản phẩm mềm, nó bị giãn dài dễ dàng dưới tác dụng của một lực kéo kém cao. Như vậy “module” còn là một phép đo “độ dai cứng” của cao su lưu hóa.

Để biểu thị đặc tính các điều kiện lưu hóa của một hỗn hợp cao su, thay vì vạch đường biểu diễn sức chịu bền đứt và độ giãn thay đổi theo thời gian lưu hóa, ta còn có thể nối những điểm ứng với đuôi đường biểu diễn lực kéo độ giãn (đường AB của hình VI.4). Ta cũng thấy được sự thay đổi hỗ tương của độ bền và độ giãn theo thời gian lưu hóa như thế nào.

Bây giờ ta xét tới một hỗn hợp cao su thiên nhiên được lưu hóa ở nhiệt độ 135°C trong suốt các khoảng thời gian thay đổi 15,

30, 45, 60, 90, 120 và 180 phút, ta sẽ có các đường biểu diễn như hình VI.8 sau đây:

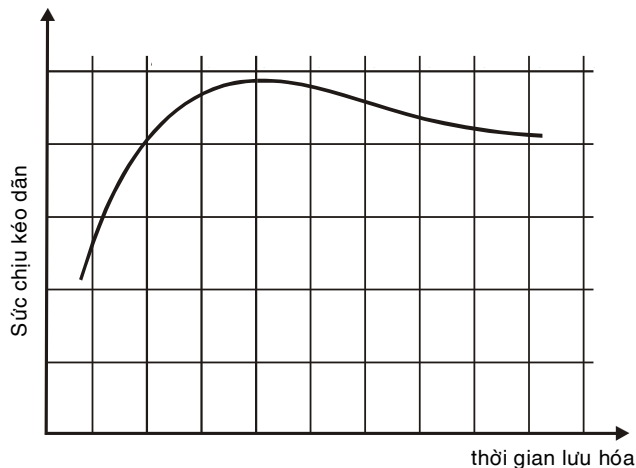
Thời gian trước khi đạt tới “độ lưu hóa tốt nhất” hay đạt tới “vùng đồi” tức là khoảng thời gian mà các trị số của tính chất cơ lý cao su lưu hóa vẫn giữ gần “độ lưu hóa tốt nhất”, ta gọi là hỗn hợp lưu hóa chưa tới mức (sous vulcanisation). Khoảng thời gian vượt quá khỏi vùng đồi được gọi là hỗn hợp lưu hóa quá mức (sur vulcanisation). Cả hai trường hợp, tính chất cơ lý đều thấp cả. Trên thực hành, người ta chuộng thực hiện một cuộc “lưu hóa kỹ thuật” ứng với sự lưu hóa gần tới mức hay gần tới “độ lưu hóa tốt nhất”.



Hình VI.8: Ảnh hưởng thời gian nung nóng tới cơ lý tính cao su lưu hóa

Như đã nói, nung nóng lâu giờ vượt quá “độ lưu hóa tốt nhất” sẽ làm cho cơ lý tính cao su lưu hóa giảm xuống. Sự hạ thấp này biểu lộ khác nhau tùy theo hàm lượng lưu huỳnh ở hỗn hợp. Với các hỗn hợp cao su chứa hơn 6% lưu huỳnh, nó sẽ bị giòn và cứng. Hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn, sau khi cứng, nó sẽ tự mềm ra và trở về trạng thái càng lúc càng dẻo: đó là hiện tượng hoàn nguyên. Nhưng bản chất của chất gia tốc lưu hóa có ảnh hưởng rất lớn tới sự hoàn nguyên này. Chẳng hạn vào năm 1938, Garvey cho biết nhiều loại chất gia tốc lưu hóa thương mại có thể được xếp thành 2 hạng: hạng một như các chất gia tốc lưu hóa nhóm guanidine, không chống được sự hoàn nguyên và hạng thứ hai như các chất nhóm thiuram, hiện tượng hoàn nguyên không xảy ra hoặc khó xảy ra.

Những chất gia tốc lưu hóa hạng cuối này gây ra cái gọi là “hiệu ứng đồi” (effet de plateau) còn được gọi là hiệu ứng “mâm”, đường biểu diễn sức chịu kéo dần biến thiên theo thời gian lưu hóa rất là bẹt (hình VI.9): trong suốt thời gian lâu dài, các tính chất cơ lý của cao su vẫn duy trì ở trị số cao, gần độ lưu hóa tốt nhất; trong khi đó nhóm chất gia tốc thứ nhất có tác dụng ngược lại: đường biểu diễn có đỉnh gần như nhọn; trong suốt thời gian lâu dài, các tính chất cơ lý bị giảm xuống thấp (hình VI.7).



Hình VI.9: hiệu ứng đồi lưu hóa (effet de plateau).

Sau hết, việc sử dụng các chất gia tốc lưu hóa nhanh và nhất là cực nhanh có thể xảy ra hiện tượng “chết trên máy”¹⁾. Trong lúc nhồi cán hay định hình như cán hoặc “ói”, nhiệt độ của hỗn hợp cao su lên cao và năng lực quá mạnh của chất gia tốc lưu hóa gây ra “sự tiền lưu hóa”, nó xúc tiến hóa hợp sớm giữa lưu huỳnh và cao su.

Để tránh hỗn hợp cao su bị “chết trên máy”, ta dùng chất có tác dụng làm muộn gia tốc (retardateur, retardator) hay còn gọi là chất trì hoãn lưu hóa, “chất chống chết trên máy”.

III. Thuyết lưu hóa với lưu huỳnh

Như đã nói, danh từ “lưu hóa” có nghĩa rất rộng rãi; nó không những chỉ phản ứng nhiệt giữa cao su và lưu huỳnh, mà còn là phản ứng giữa cao su và một số lớn chất khác. Để giải thích, người ta đưa ra nhiều giả thuyết.

III.1. Lịch sử:

Từ năm 1852, Payen sau khi thực nghiệm đã kết luận lưu hóa là một phản ứng thế hydrogen bởi lưu huỳnh.

Đến năm 1900, Weber ghi chú là không có lượng hydrogen sulfur đáng kể thoát ra trong tiến trình lưu hóa và suy ra có phản ứng cộng lưu huỳnh tạo ra hàng loạt sulfur polyisoprene liên tiếp. Dựa vào thuyết này, ông trình bày các kết quả cung cấp được từ việc đo lưu huỳnh hóa hợp biến thiên theo nhiệt độ và thời gian nung nóng: các đường biểu diễn nổi những điểm gãy chứng tỏ Weber quy vào sự thành lập các hợp chất hóa học nhất định. Thật ra thuyết này vẫn còn khuyết điểm.

Vào năm 1910, Ostwald đưa vào vấn đề này một khái niệm mới. Ông phủ nhận sự thành lập các hợp chất hóa học và giải thích cơ chế lưu hóa bằng một thuyết có tính cách thuần túy thể giao trạng, lưu huỳnh bị hấp thu vào cao su.

1 Gọi theo một số nhà chế biến vật dụng cao su ở nước ta. Danh từ chuyên môn của Pháp là “Grillage”, của Anh Mỹ là “scorch”.

Quan niệm này bị chống đối ngay lập tức và chính Spence mới là người giải đáp vấn đề cơ bản thử nghiệm vững chắc. Ông chứng minh lưu hóa thật sự là một phản ứng hóa học tiến triển đều đặn và kết thúc là một hợp chất có chứa 32% lưu huỳnh.

Sau khám phá các chất gia tốc, lưu hóa có vẻ như là một hiện tượng vô cùng phức tạp. Nhiều thuyết vẫn còn được triển khai, khi thì dựa theo phản ứng hóa học, khi thì dựa theo hiện tượng thể giao trạng. Nhưng các khảo sát thể giao trạng hãy còn nhiều mập mờ và để giải thích đặc tính chủ yếu lưu hóa, thuyết hóa học bao giờ cũng có vẻ vững chắc hơn.

Người ta phân ra 2 giả thuyết:

- Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su;
- Sự thành lập các cầu nối hóa học qua polymer hóa dưới tác dụng của chất xúc tác (lưu huỳnh chẳng hạn).

Hai tác dụng này không xung khắc với thuyết cầu nối mà ta khảo sát dưới đây.

III.2. Thuyết cầu hóa học:

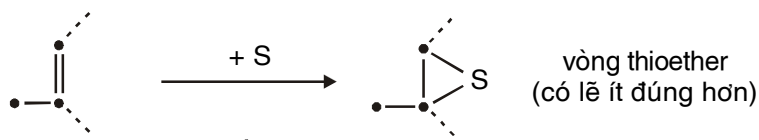
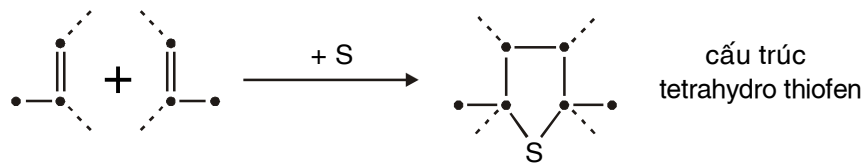
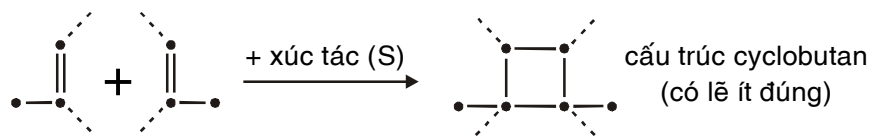
Trong sự lưu hóa cao su, có hai tiến trình mà hiện nay không thể phủ nhận được:

- Lưu huỳnh hóa hợp với cao su,
- Độ chưa bão hòa của hydrocarbon cao su giảm xuống trong tiến trình lưu hóa.

Như vậy tất cả mọi thuyết cần phải phù hợp với hai tiến trình thực nghiệm này.

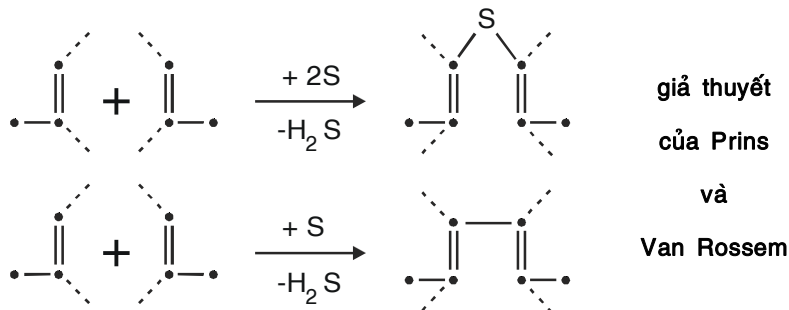
Tiến triển các giả thuyết:

Vào năm 1918, Prins đưa ra các giả thuyết gồm có thuyết hóa vòng liên phân tử, với lưu huỳnh hay không có lưu huỳnh (vòng loại cyclobutan hay thiofen), hoặc giả thuyết lưu huỳnh cộng vào nối đôi, vòng 3 hoặc 4 có lẽ ít chính xác hơn:



Giả thuyết của Prins

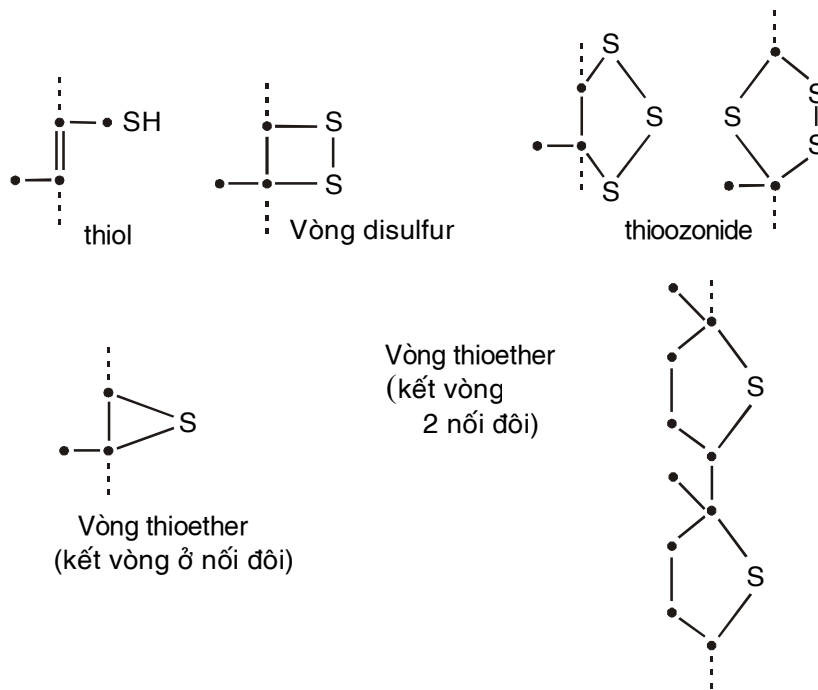
Vào năm 1936, Van Rossem đề ý tới lượng nhỏ acid hydrosulfuric (H_2S) thoát ra trong lưu hóa các hỗn hợp cao su không có chất gia tốc và đưa vào giả thuyết của Prins; ông xét tới sự hiện hữu, giữa các phân tử khác nhau, của nối monosulfur hay của nối không có lưu huỳnh tương ứng với sự khử hydrogen, trong hai trường hợp có sự phóng thích H_2S .



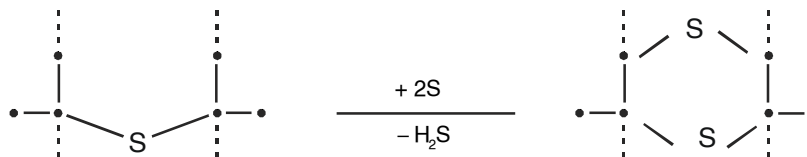
Van Rossem diễn tả quan điểm của ông như sau: “bản chất lưu hóa là thành lập cầu nối giữa các chuỗi dài hydrocarbon cao su”. Điều này liên quan tới thuyết ba chiều (tridimensionnel) có được qua sự thành lập nối liên phân tử.

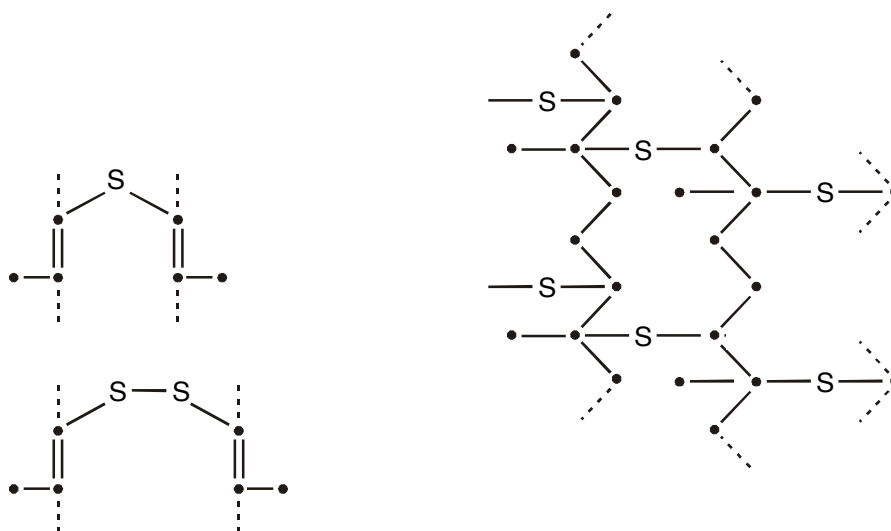
Ta còn có thể nghĩ giữa lưu huỳnh và cao su có thể có sự hóa hợp khác, hoặc là nội phân tử, hoặc là liên phân tử như thí dụ của Hauser và Brown đưa ra năm 1938:

– Sự hóa hợp nội phân tử (cộng S):



– Sự hóa hợp liên phân tử (cộng S):





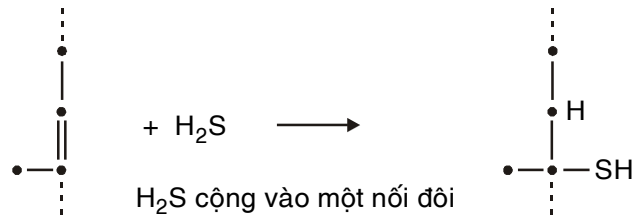
Giả thuyết của Hauser và Brown

Các lược đồ này có vẻ như rất mơ hồ và Hauser cùng Brown không đưa được một chứng minh thực nghiệm trực tiếp nào về sự hiện hữu của các nhóm thiol (mercaptan), monosulfur hay disulfur.

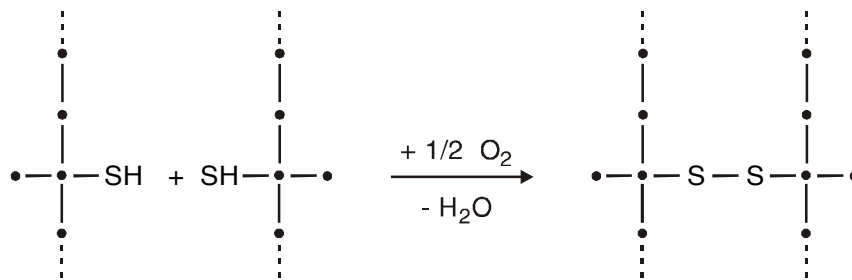
Trong khi đó, tầm quan trọng về một vấn đề như thế đã dẫn đến nhiều khảo cứu bản chất của nối liên phân tử khác, bằng cách khảo sát tác dụng của lưu huỳnh với cao su hoặc với các alcen (olefin) đơn giản nhất (cyclohexene, 2-methyl-2-butene, squalene, v.v...) và hiện nay ta thừa nhận chúng có thể là monosulfur, disulfur, polysulfur hay carbon-carbon, tùy theo cách thức lưu hóa.

Fisher xét một cơ chế nguyên thủy để giải thích sự lưu hóa. Cơ chế này dựa vào sự thành lập acid hydrosulfuric kết quả từ sự khử lưu huỳnh bởi các chất cấu tạo phi cao su hay chính bởi hydrocarbon cao su. Như vậy acid hydrosulfuric H_2S tự cộng vào các nối đôi nào đó của cao su tạo ra các nhóm thiol $-SH$. Sự oxy hóa những chức thiol (mercaptan) này bình thường đưa tới các

disulfur $-S-S-$ có thể tự tạo ra ở cùng một phân tử hay ở hai phân tử, tức là thành cầu hóa học:



Sự thành lập thiol⁽¹⁾ ở nối đôi (theo Fisher)



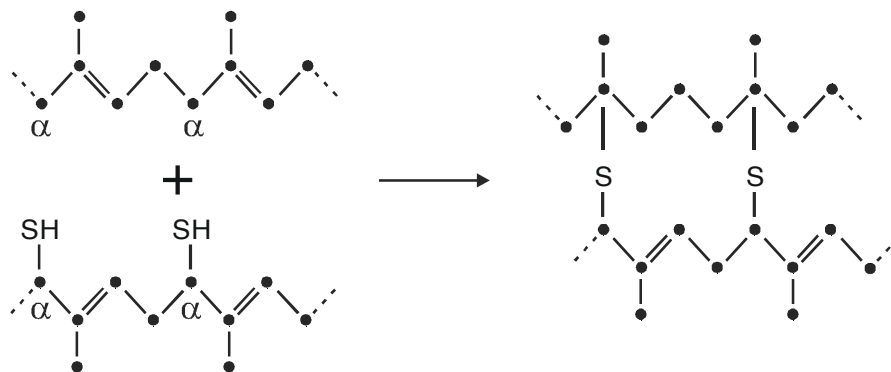
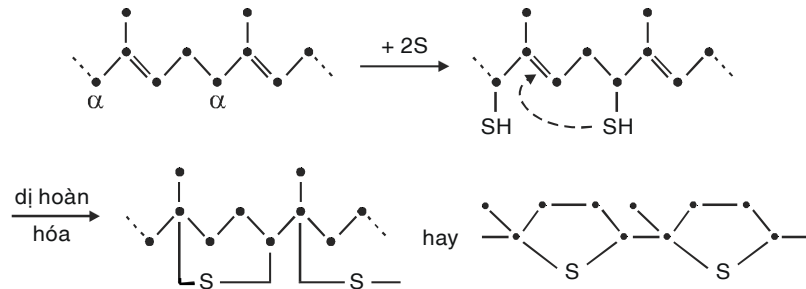
Sự thành lập cầu disulfur nối giữa 2 phân tử

Giả thuyết của Fisher cũng như các giả thuyết trước, đều dựa vào tính phản ứng của các nối đôi; ngày nay ta biết những nối này không phải là những điểm nhạy duy nhất của phân tử cao su (thuyết của Farmer). Các nhóm α -methylene cũng rất nhạy phản ứng, do đó có thể dựa vào tính phản ứng của các nhóm α -methylene này để lập ra thuyết lưu hóa.

Như thế thuyết của Fisher được triển khai ở sự thành lập chức thiol ở α -methylene, bởi một nguyên tử lưu huỳnh cộng đơn thuần vào $-CH_2-$. Các thiol này do sự sắp xếp nội phân tử trở lại có thể cho các vòng dạng monosulfur, hiển nhiên có sự tham gia của nối đôi. Sự sắp xếp trở lại còn có thể xảy ra giữa hai phân tử, chẳng hạn như một phân tử có các $-SH$ tại α , phân tử kia là hy-

1. Nhóm định chức thiol-SH còn gọi là mercaptan.

drocarbon không có -SH. Trong trường hợp cuối này, ta có cầu monosulfur giữa 2 phân tử:



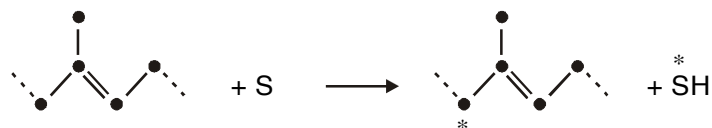
Cơ chế hiện nay:

Farmer và Bloomfield đã bổ sung các thuyết trên và đưa ra một cơ chế hợp lý nhất để giải thích các hiện tượng. Ta hạn chế chỉ xét tới trường hợp của các nối liên phân tử.

- Ban đầu, có sự hiện diện của lưu huỳnh, một nguyên tử hydrogen của carbon α -methylene tự tách rời cho ra một gốc hydrocarbon và một gốc sulfhydryl:

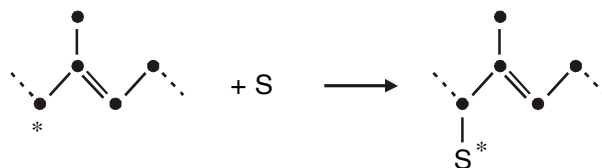


Để đơn giản, ta thay thế bằng lược đồ:



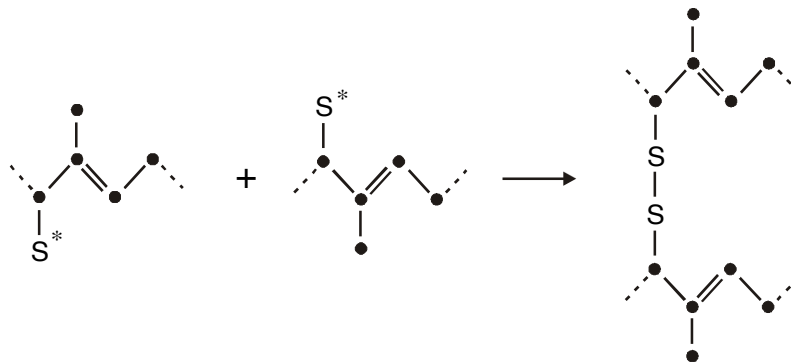
Hai gốc này tiếp đó có thể tiến triển theo nhiều cách khác nhau:

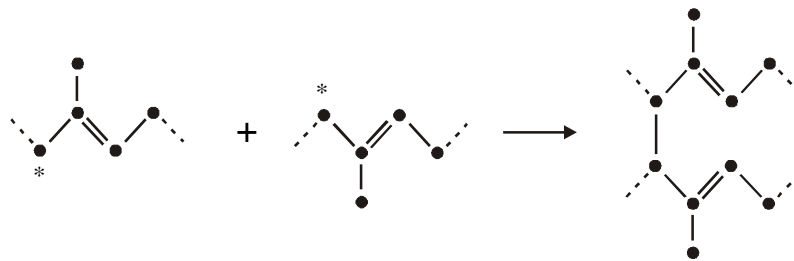
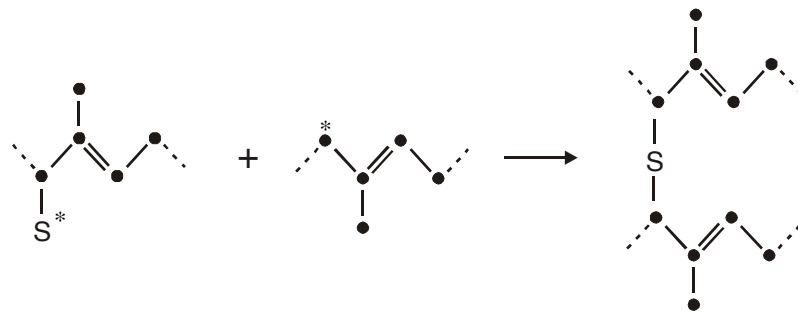
Gốc hydrocarbon hợp với lưu huỳnh tạo thành một gốc sulfur:



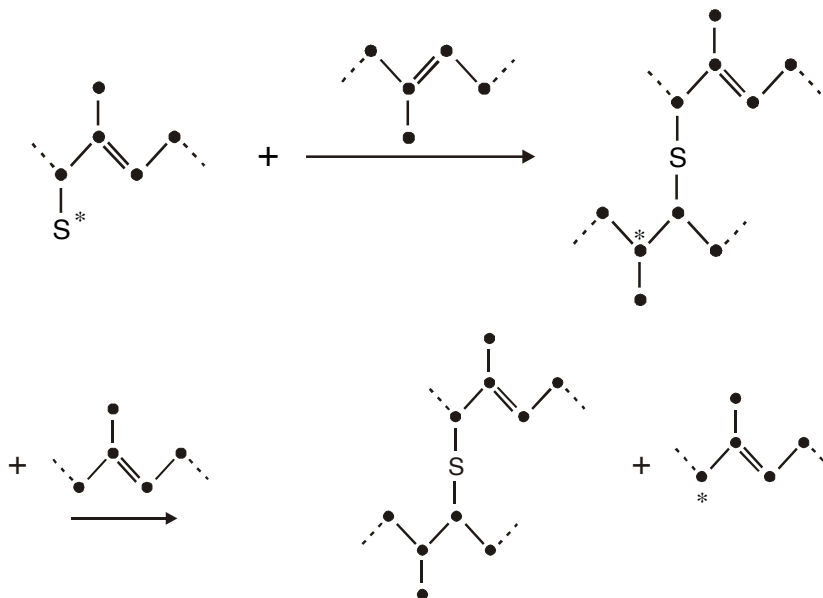
Phát xuất từ gốc sulfur này, ta xét 3 loại phản ứng:

a) Nhị phân hóa (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 bão hòa:

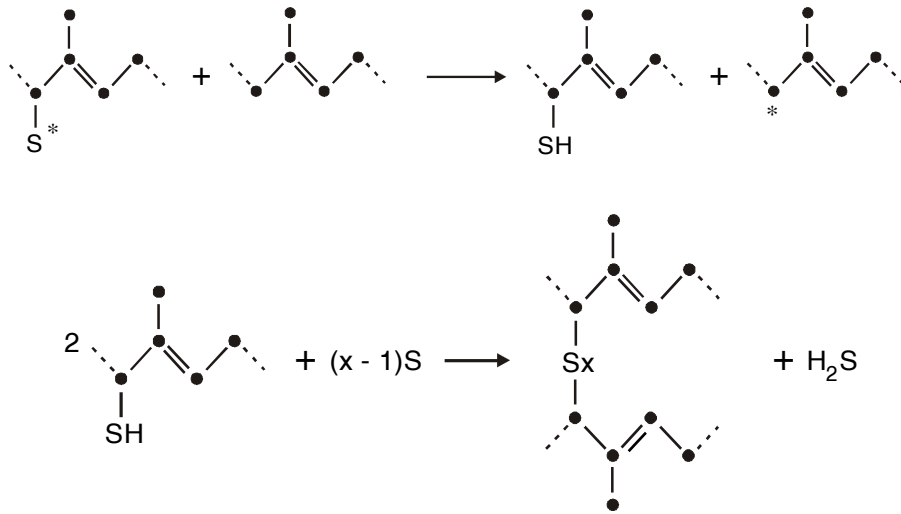




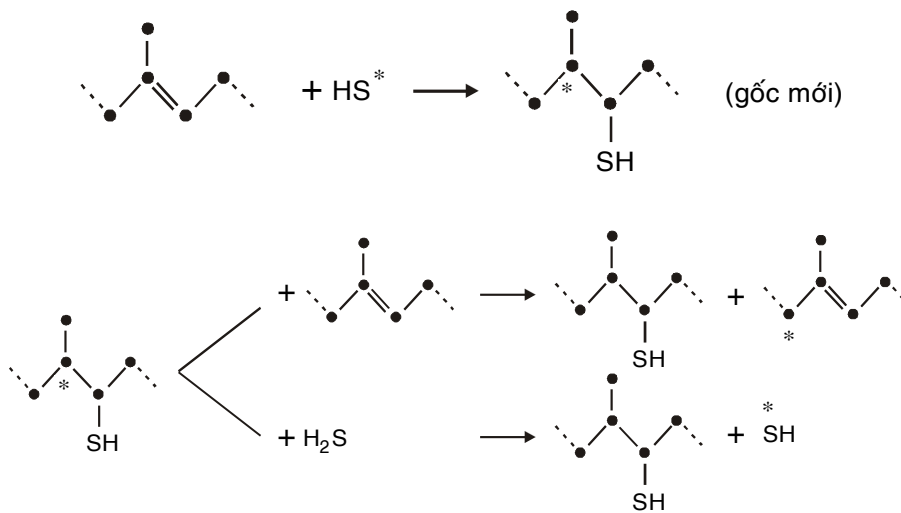
b) Phản ứng chuỗi hay phản ứng dây chuyền, gồm có gốc sulfur cộng vào một nối đôi, cùng với mất độ chưa bão hòa ứng với một nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



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

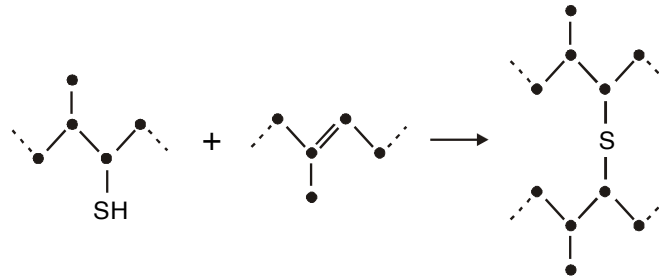


Về gốc sulphydryl, nó cộng vào một nối đôi cho ra một gốc mới, có thể phản ứng với một phân tử hydrocarbon cao su khác hay với acid hydrosulfuric H₂S:

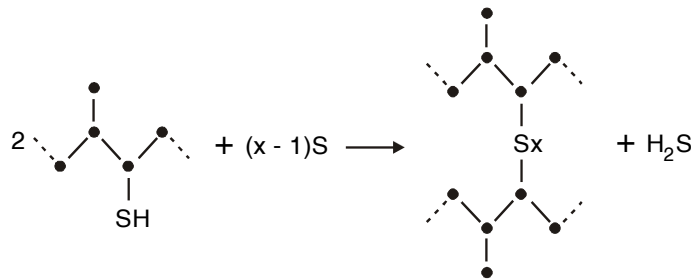


Mercaptan (thiol) có được sẽ chịu nhiều sự hóa hợp khác nhau:

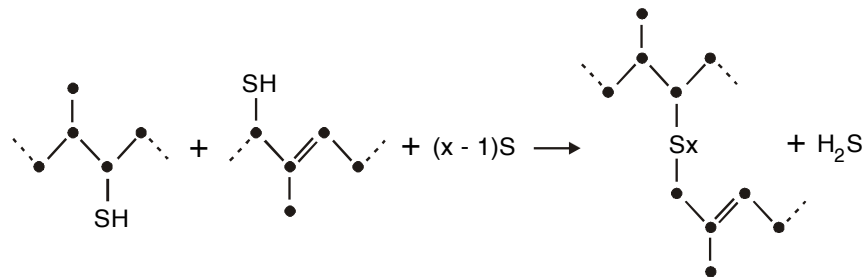
a) Phản ứng với một đôi nối tạo thành một cầu monosulfur tương ứng với sự mất hai nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



b) Hóa hợp với lưu huỳnh thành polysulfur cùng với sự thành lập acid hydrosulfuric H_2S và mất độ chưa bão hòa cứ 2 nối đôi cho x nguyên tử lưu huỳnh:



c) Phản ứng của thiol này với thiol mà ta đã thấy có thể tạo ra được về trước, cho ra một nối polysulfur cùng với mất một nối đôi cho x nguyên tử lưu huỳnh:



Acid hydrosulfuric sinh ra ở những lược đồ trên sẽ phản ứng với cao su ngay tức thời, bởi vì trong lưu hóa ta không bao giờ tìm thấy vết acid hydrosulfuric tự do. Và lại điều này rất phù hợp với tính dễ dàng cộng vào alken (olefin) có gốc sulfhydryl của acid hydrosulfuric.

Bình thường ta thấy các điều kiện lưu hóa đặc biệt là bản chất của chất gia tốc lưu hóa, sẽ hỗ trợ ít nhiều các phản ứng đã đề cập; và lại sự thành lập mỗi loại nối liên phân tử có thể đi kèm theo sự mất độ chưa bão hòa, ta hiểu vì sao không thể nào lập được một tương quan tổng quát nhất định giữa sự mất độ chưa bão hòa và tỉ lệ lưu huỳnh hóa hợp.

Như thế, xét qua các lược đồ này, sự thành lập cầu nối giữa các phân tử có lẽ thích hợp và có giá trị hơn cả nhằm giải thích các kết quả thực nghiệm. Thật thế, sự thiết lập cầu nối giữa các phân tử khác biệt nhau tất nhiên dẫn đến sự phát triển về một cấu trúc ba chiều, dạng mạng lưới tương đối chặt chẽ. Có thể hiểu sự kết hợp các phân tử này làm giảm bớt nhiệt tới hạn riêng của chúng và độ dẻo. Hệ quả khác là làm tăng hơn nữa kích thước phân tử và biểu thị rõ các tính chất liên hệ với sự tăng lớn phân tử khối, đặc biệt là tính không tan trong dung môi. Tính không tan và sự giảm bớt độ dẻo là đặc tính của sự chuyển đổi từ trạng thái sống sang trạng thái lưu hóa.

C. LƯU HÓA VỚI CHẤT KHÁC

I. Với chất phóng thích lưu huỳnh hay phi kim cùng họ hoặc chất có lưu huỳnh

I.1. Chloride lưu huỳnh:

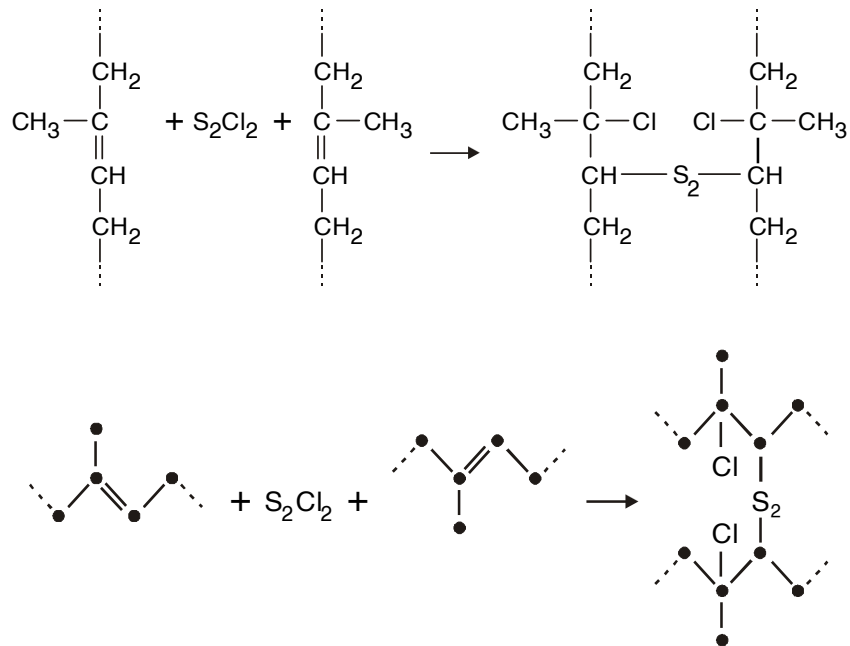
Vài năm sau sự khám phá lưu hóa cao su với lưu huỳnh của Goodyear và Hancock, năm 1846 nhà hóa học Alexander Parkes (Scotland) công bố có thể lưu hóa cao su thiên nhiên với chất chloride lưu huỳnh. Ông thấy phản ứng nguội (chú ý là không gia nhiệt) của dung dịch hay của hơi chloride lưu huỳnh với cao su

cũng gây ra sự biến đổi giống như sự biến đổi bởi lưu huỳnh.

Phương pháp lưu hóa này là hòa tan chloride lưu huỳnh vào sulfur carbon, benzene, xăng hay tetrachlorocarbon; kể đó ngâm các vật dụng muốn lưu hóa vào dung dịch liên tục trong vài giây đến vài phút, tùy theo độ dày mỏng của vật dụng cao su. Nếu sử dụng chloride lưu huỳnh thể khí, ta phải treo vật dụng trong những phòng chì vách đôi, rồi cho hơi chất lưu hóa này vào.

Phương pháp lưu hóa này có khuyết điểm là chỉ áp dụng được cho những lá cao su mỏng, vật dụng cao su lưu hóa có mùi acid chlorine hydride và độ lão hóa của chúng kém, sức chịu kéo đứt không cao lắm.

Cơ chế lưu hóa cao su với chất này được K.H. Meyer và W. Hohenemser đưa ra như sau:

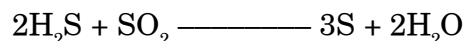


Sau hết phương pháp này được biết là nhằm bổ túc cho công dụng latex, giúp chế biến dễ dàng các vật dụng nhúng có chất lượng rất cao.

1.2. Chất lưu hóa phóng thích lưu huỳnh:

Có thể nói sau đây là sự lưu hóa gián tiếp với lưu huỳnh; một số chất phản ứng sẽ sinh ra lưu huỳnh rồi chính lưu huỳnh này lại tạo ra lưu hóa cao su.

– Theo phương pháp Peachey, để lưu hóa, vật dụng cao su được phơi trước tiên vào khí anhydride sulfurous (SO_2), kế đó là qua khí hydrogen sulfide (H_2S), công việc có thể làm đi làm lại nhiều lần theo ý muốn. Ta nghĩ sự lưu hóa này là kết quả của sự thành lập lưu huỳnh sinh ra:



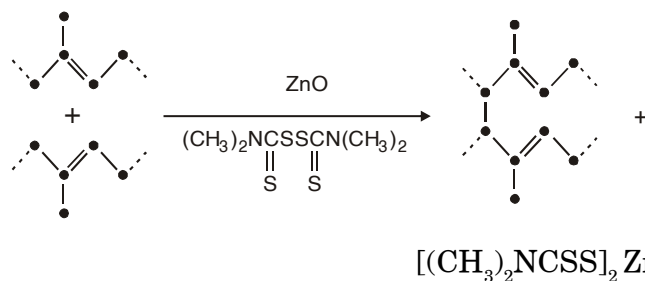
Sự xuất hiện các nối ngang gây ra do lưu huỳnh hoạt động đặc biệt. Nó phân tán tốt và sự lưu hóa xảy ra ở nhiệt độ thường.

N. Bekkedahl, F.A Quinn và E.W. Zimmermann kiểm chứng giả thuyết này cho biết các chất này chỉ được hấp thụ theo tỉ lệ 0,2% trọng khối, trong lúc bình thường phải là khoảng 3% lưu huỳnh hóa hợp mới có được sự lưu hóa tốt nhất.

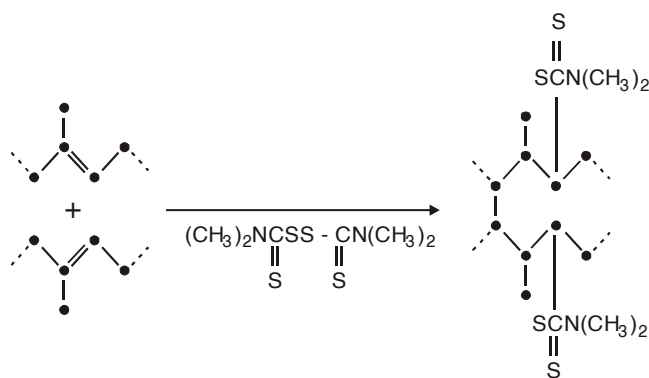
– Vào năm 1921, E. Romani khám phá ra chất lưu hóa là disulfur tetramethylthiuram; đây cũng là sự lưu hóa gián tiếp với lưu huỳnh.

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 phần disulfur tetramethylthiuram gắn vào nối đôi theo lược đồ như sau:



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

D. Craig, A.E Juve và W.L. Davidson nghiên cứu kỹ phản ứng, sử dụng các phương pháp mới mẽ đã chứng minh:

- Acid béo không cần tới.
- Không có oxy kẽm, disulfur tetramethylthiuram không lưu hóa cao su hoàn toàn.
- Có oxy kẽm hiện hữu, lưu hóa cao su hoàn toàn hơn nếu cũng có monosulfur tetramethylthiuram hiện diện.

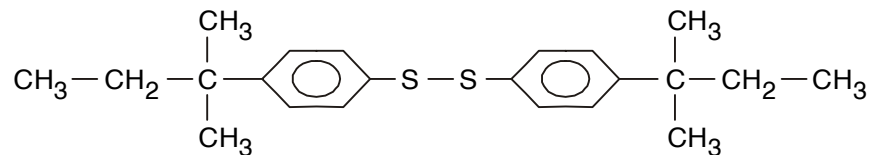
Họ suy luận tác dụng của disulfur tetramethylthiuram thể hiện qua các phương trình sau đây:

– R.R. Lewis và A.J. Weiss đưa ra công dụng như là chất lưu hóa cao su của các thiokol (thiokol) và đặt giả thuyết tác dụng của những chất này là nhờ vào sự tạo lưu huỳnh mà ra. Ý tưởng này được kiểm chứng qua sự kiện các thiokol duy nhất lưu hóa được cao su là thiokol A, D, AZ và UA-1; chúng có chứa một tỉ lệ lưu huỳnh có thể thải trừ được bởi sodium sulfide.

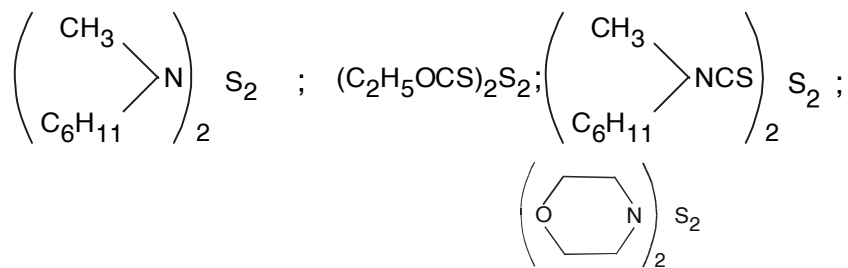
Theo Lewis và Weiss, một cao su lưu hóa như thế có thể chịu được nhiệt độ cao, chịu dầu và không bị hiện tượng “phát mục lấm chấm ở mặt” (ta còn gọi là nổi mốc); về hiện tượng hoàn nguyên chưa thấy tài liệu nào đề cập tới.

– G.M. Wolf, T.E Geger, H.Cramer và C.C. Dehilster khám phá ra công dụng như chất lưu hóa cao su của các sulfur alcolphenol. Các chất này không phải là chất gia tốc lưu hóa, mà là chất được dùng thay thế lưu huỳnh ở những hỗn hợp thông thường, chúng ảnh hưởng đến cao su lưu hóa tính chất về lão hóa tốt và sức chịu uốn gấp, xé rách cao. Ngược lại, độ tỏa nhiệt động của chúng thì tương đối cao.

Chất lưu hóa loại này thí dụ là loại chất Vultac do tổ hợp nước ngoài Sharples Chemicals sản xuất, gồm có monosulfur và disulfur bis (p-amyphenyl), chẳng hạn:



– R.L Sibley nghiên cứu nhiều sulfur hữu cơ có tác dụng như chất lưu hóa cho cao su thiên nhiên. Ông nhận thấy disulfur diethoxyl là vừa ý, dù khó điều chế và có tính gây chảy nước mắt. Tetrasulfur dibenzyl thì gây “chết trên máy” nhưng tạo hỗn hợp cao su khá dễ. Chính 4 hợp chất sau đây được biết tốt hơn hết là:



Trong đó chất cuối (disulfur bismorpholine) có tính an toàn rất cao cho quá trình gia công (trừ phi có goudron de pin – hắc ín, nhựa thông) và truyền vào cao su lưu hóa chất lượng tốt về lão hóa; ngược lại nó gây ra nứt rạn thái quá ở các hỗn hợp cao su mặt ngoài vỏ xe (lốp xe)⁽¹⁾.

1.3. Selenium và tellurium:

Selenium và tellurium là hai nguyên tố cùng nằm ở cột VI A bảng phân loại tuần hoàn các nguyên tố, được các nhà khảo cứu cao su khám phá lưu hóa được cao su.

Selenium được dùng thay thế lưu huỳnh cho ra sản phẩm tương tự nhưng đòi hỏi phải nung nóng với thời gian dài hơn. Bình thường, người ta không dùng làm chất lưu hóa duy nhất mà là sử dụng như chất lưu hóa phụ.

Tellurium được thấy là có tác dụng kém hơn selenium. Nó thích hợp dùng để tránh hiện tượng hoàn nguyên của các hỗn hợp cao su không có lưu huỳnh hoặc có hàm lượng lưu huỳnh thấp, nó tăng cho cao su lưu hóa sức chịu nhiệt và chịu khí rất tốt.

II. Lưu hóa với chất khác

Ở các phương pháp lưu hóa sẽ đề cập dưới đây, ta sẽ thấy có sự tham gia của một số chất khác biệt không liên hệ gì tới lưu

1. Disulfur bismorpholine được Monsanto Chemical Cty bán dưới nhãn hiệu là Sulfasan R.

huỳnh. Thuyết lưu hóa hiện nay giúp ta có khái niệm về tác dụng chung của chúng.

II.1. Dẫn xuất nitro:

Vào năm 1912, I.I. Ostromislensky là người khám phá ra tác dụng lưu hóa cao su của một số chất nitro chủ yếu là m-dinitrobenzene và 1, 3, 5-trinitrobenzene. Tác dụng của chúng thực ra cần được dễ dàng hóa và gia tốc với các oxy hay sulfur kim loại hay với khói đen carbon; ngoài ra chúng được nghiên cứu thấy có “hiệu ứng đồi” hay hiệu ứng mâm (effet de plateau) đặc biệt rõ rệt.

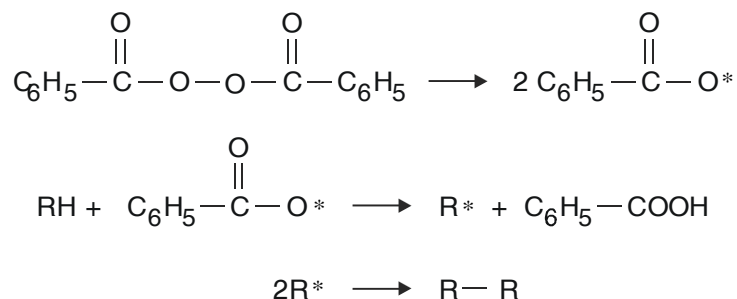
Cao su lưu hóa với hợp chất này có tính kháng lão kém và toàn bộ lý tính của chúng đều có thể sánh được với lý tính của cao su lưu hóa với lưu huỳnh; vài tính chất lại còn cao hơn như độ chịu acid hay độ va chạm với kim loại.

II.2. Peroxide hữu cơ:

Trước khám phá tác dụng của các hợp chất nitro, Ostromislensky đã khám phá tác dụng của peroxide hữu cơ lưu hóa cao su cực nhanh mà không đòi hỏi một hóa chất nào khác phụ gia. Chẳng hạn như một hỗn hợp gồm 100 phần mủ tờ xông khói và 10 phần peroxide benzoyl, lưu hóa hoàn tất chỉ 5 phút ở 143°C. Cũng như cao su cho lưu hóa với hợp chất nitro, cao su lưu hóa với hợp chất này có tính kháng lão kém. Ngoài ra ở mặt ngoài bị một lớp tinh thể trắng, nhỏ của acid benzoic bao phủ.

Gần đây, người ta cho biết trong các peroxide hữu cơ, peroxide dicumyl có tác dụng lưu hóa tốt hơn hết. Cao su lưu hóa với chất này không có bất lợi của peroxide benzoyl. Peroxide dicumyl còn được biết là dùng cho việc chế tạo cao su lưu hóa trong suốt (transparent).

A. Van Rossem, P. Dekker và R.S. Prawirodipoero chứng minh sự phát mốc lấm chấm ở mặt cao su lưu hóa với peroxide benzoyl là do acid benzoic sinh ra theo phản ứng sau đây:



(với RH là hydrocarbon cao su và R* là gốc tự do có được sau khi bị lấy mất một nguyên tử hydrogen).

Có lẽ phản ứng này không phải là phản ứng duy nhất xảy ra, các tác giả ngày trước cho biết họ nhận thấy cao su bị benzoyl hóa một phần.

Một chất lưu hóa khác của nhóm này là peroxide ditertbutyl đã được E.H Farmer và G.C. Moore cho biết. Thực hiện với alken đơn giản, nối ngang là loại nối carbon-carbon.

II.3. Hợp chất diazoamine:

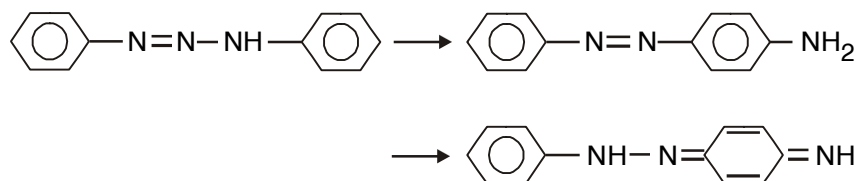
Vào năm 1921, Buinov cho biết thử nghiệm như là chất lưu hóa cao su của diazoaminobenzene. Tuy nhiên, chất này chưa được hiểu rõ mấy, cho đến năm 1936 qua các nghiên cứu của Fisher, kế đó là của Levi, chất này và dẫn xuất mới được chú ý tới.

Có thể nói tất cả các hợp chất diazoamine⁽¹⁾ đều có chức năng như là chất lưu hóa cao su; chúng không đòi hỏi phải có chất nào khác phụ gia và cho được cao su lưu hóa có độ trong suốt cao. Phản ứng có khí nitrogen thoát ra, có thể làm cho vật dụng cao su bị phồng, trong vài trường hợp.

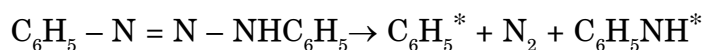
Cơ chế tác dụng của các hợp chất diazoamine hãy còn chưa chắc chắn, nhưng hình như một phần chất lưu hóa này gắn vào phân tử cao su.

1. Hợp chất diazoamine có công thức: $\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$ với R₁ là một nhóm aryl, R₂ là nhóm aryl, aralcoyl hay arylamine và R₃ là hydrogen, một kim loại, một nhóm alcol, acyl, aryl, hay aralcol.

Diazoaminobenzene có thể phản ứng dưới dạng đồng phân của nó, quinonehydrazone:



Ta cũng có thể nghĩ hợp chất diazoamine tự phân tích thành các gốc tự do, chẳng hạn như:



Và gốc tự do này có thể gây ra sự thành lập các nối ngang carbon-carbon.

Levi lập luận các hợp chất diazoamine có xu hướng cho sản phẩm lưu hóa có lỗ và độ lão hóa kém, trong trường hợp cao su thiên nhiên; nhưng với cao su tổng hợp người ta không thấy xu hướng đó và tính lão hóa có thể sánh được với cao su lưu hóa với lưu huỳnh.

H.L Fisher đưa ra chức năng của N-benzyl-diazoaminobenzene, kết hợp tính chất của một chất gia tốc lưu hóa và một chất kháng oxygen. J. Le Bras chứng minh lưu hóa cao su với chất loại này không có hiện tượng hoàn nguyên, chẳng hạn nung nóng kéo dài từ 10 phút đến 8 giờ ở 143°C một hỗn hợp gồm 100 phần cao su và 5 phần diazoaminobenzene, các tính chất của cao su đã lưu hóa vẫn giống như nhau; ngoài ra ông còn lập luận là nếu nung nóng kéo dài sẽ cải thiện được tính kháng lão.

II.4. Quinone và dẫn xuất:

Vào năm 1931, nhà hóa học H.L Fisher (Mỹ) tìm thấy các quinone và quinone halogen hóa có khả năng lưu hóa cao su. Các quinone halogen hóa đều hoạt động đặc biệt và tetrachloroquinone (hay chloroanil) cho một cao su lưu hóa tốt qua nung nóng trong

khoảng 12 phút ở 143°C⁽¹⁾.

Mặc dù có khả năng lưu hóa riêng, tất cả các chất quinone cho được kết quả khả quan phải có sự hiện diện của chất oxy như oxy sắt, oxy thủy ngân sắc vàng, peroxide chì hay cromate chì.

Fisher còn cho biết các chất lưu hóa khác: quinoneimine, quinone haloimine, quinone oxime, cũng như nhiều chất chủ yếu thuộc nhóm phenol, thiol và amine, chúng cũng đòi hỏi phải có một chất oxy hiện hữu.

Về chloroanil tức là tetrachloroquinone, J. Le Bras cho biết có chất này hiện hữu sẽ làm cho cao su lưu hóa nhạy với sự oxy hóa. Ông cũng cho biết cao su lưu hóa chứa các quinone halo-imine đều khó tháo khuôn sau khi lưu hóa hoàn tất.

E.H. Farmer đặt giả thuyết các chất lưu hóa này bị biến đổi thành các gốc tự do:

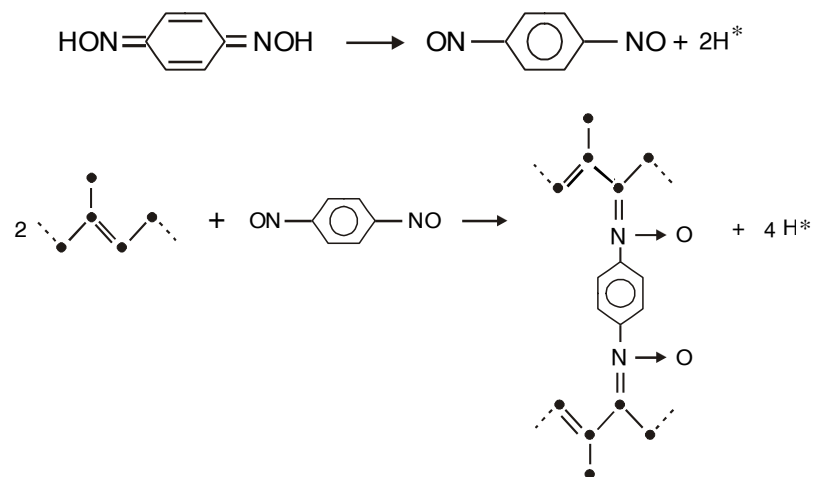


Do việc tách ở phân tử cao su các nguyên tử hydrogen, tạo ra các gốc tự do trên phân tử cao su. Các gốc tự do này có thể nối với nhau cho ra nối carbon-carbon, hoặc phản ứng với các gốc quinone tự do để tạo thành nối ngang kiểu:



Chức năng của quinone dioxime như là chất lưu hóa đã được J. Rehner và P.J. Flory giải thích tương ứng với một phản ứng giữa hai đầu phản ứng của một phân tử dinitrosobenzene với hai phân tử cao su:

1. Tetrachloroquinone và N-phenolquinoneimine được dùng để lưu hóa cao su có sức chịu mài mòn tốt.



II.5. Hợp chất cơ kim:

Tác dụng lưu hóa cao su rất kỳ lạ này đã được Midgley, Henne và Shepard khám phá.

Cho vào dung dịch cao su benzene chất bromophenyl magnesium, cao su sẽ bị gel hóa, mẫu thử này được làm khô sẽ có đặc tính của một cao su lưu hóa; phản ứng chỉ xảy ra nếu cao su có chứa vết oxygen hóa hợp (do đó cao su nên được nhồi cán hóa dẻo trước khi hòa tan vào benzene).

Tuy nhiên, cách lưu hóa này hãy còn chưa chứng minh được đầy đủ.

II.6. Tác dụng của ánh sáng:

Tác dụng của tia tử ngoại với dung dịch cao su cyclohexan sẽ sinh ra cao su gel hóa; sấy khô, nó có tính chất của một cao su đã lưu hóa nhẹ. (Như vậy ánh nắng mặt trời có tác dụng này).

Sự chuyển từ một dạng tan của cao su sang dạng không tan này cũng được xét thấy với các tia bức xạ khác. Nhưng ta thường xem nó như là một sự đa phân hóa nghịch nhiều hơn.

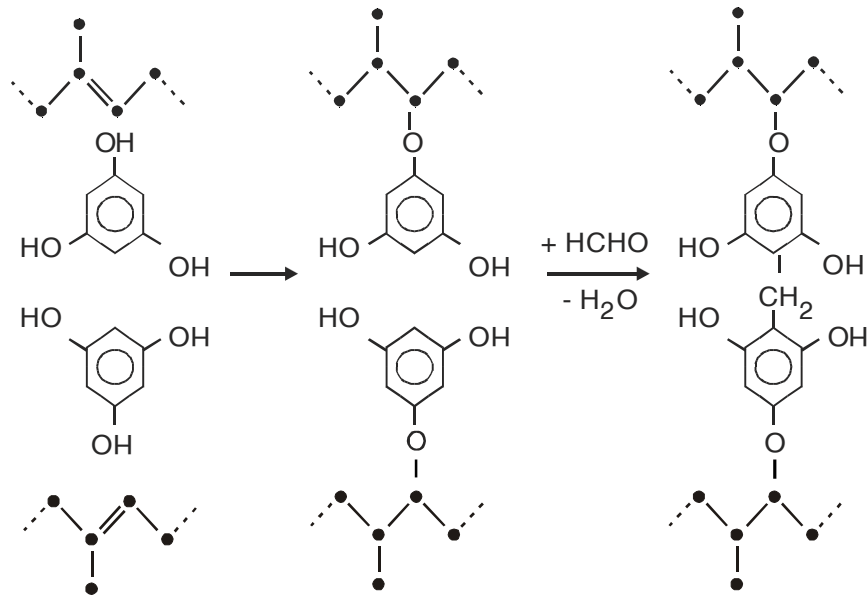
II.7. Nhựa hoạt động - "prothèse-synèse"

"Prothèse-synèse" là một tiến trình lưu hóa cao su được Viện

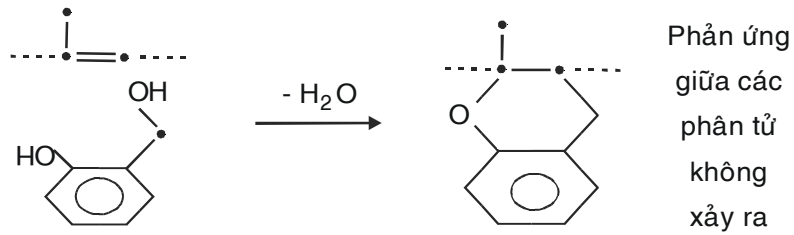
Cao su Pháp (I.F.C) khám phá vào năm 1940. Nguyên tắc là trước hết gắn vào phân tử cao su một phenol như resorcin có các nhóm phản ứng, kế đó thực hiện ngưng tụ hóa phenol formol để gây ra nối kết giữa các phân tử với nhau.

Đây là một hiện tượng tương tự hiện tượng xảy ra khi ta dùng nhựa phenol formol hoạt động hay phenol alcol như Rubber-Stichting cho biết (hiện tượng chỉ xảy ra trong một thời gian mà thôi).

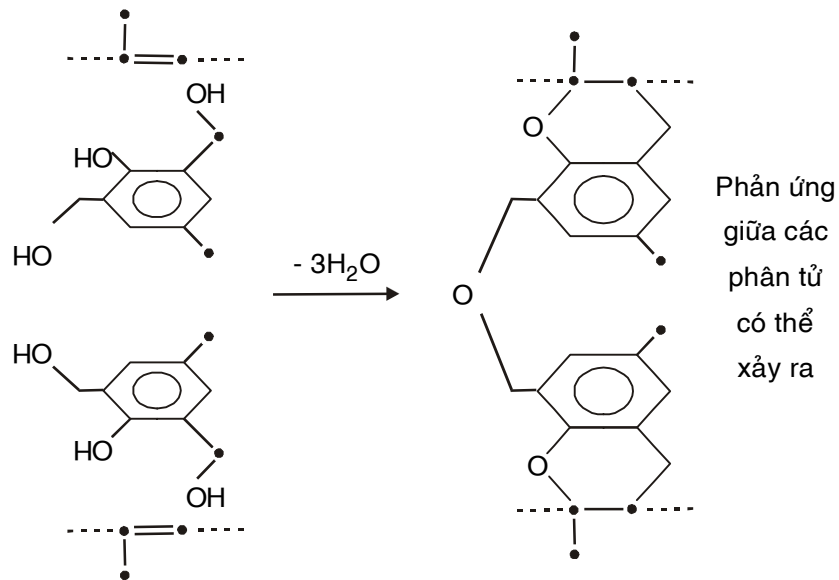
- Cơ chế lưu hóa của tiến trình “prothèse-synèse” như sau:



- Tiếp sau công việc của Hultzsich về ngưng tụ hóa phenol alcol và các chất chưa bão hòa, tác dụng với cao su của nhiều phenol alcol khác nhau được xét tới. Người ta nhận thấy saligenol hay 2-methyl saligenol không gây được lưu hóa cao su, trong lúc 4-methyl-2-methylol saligenol giúp có được lưu hóa. Đây là một chứng minh xác định thuyết cấu hóa học, bởi vì hai chất đầu chỉ gắn nối chung quanh một chuỗi cao su, trong lúc 4-methyl-2-methylol saligenol còn có thêm một nhóm phản ứng



tác dụng của saligenol



methylol tự do có thể tạo thành cầu nối giữa hai phân tử cao su:

Tác dụng của dẫn xuất methylol của saligenol (4-methyl-2-methylol saligenol)

Trường hợp của tiến trình “prothèse-synèse”, hợp chất phenol alcol, nhựa hoạt động khám phá ra được xem là những chứng minh về sự thành lập cầu hóa học trong tiến trình lưu hóa cao su.

Tính phức tạp của vấn đề là đa số công cuộc khảo cứu thường nghiêng về phương diện kỹ thuật hơn là khoa học và kết quả đạt được qua nhiều tác giả khác nhau đôi khi khá mâu thuẫn. Trong khi đó E.H. Farmer nghiên cứu vào nền tảng hóa học của sự oxy hóa các polyisoprene. Theo chủ đề này, cuộc nghiên cứu nhằm vào hydrocarbon cao su nguyên chất và cao su lưu hóa.

Như vậy ta sẽ đề cập hai phần:

- Nghiên cứu tổng quát về sự oxy hóa polyene.
- Nghiên cứu oxy hóa và lão hóa của cao su lưu hóa.

A. OXY HÓA POLYENE, HYDROCARBON CAO SU

I. Đại cương:

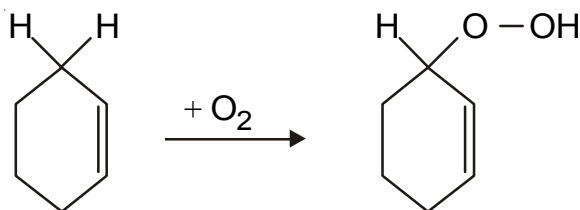
Thử nghiệm đầu tiên chứng minh khí oxygen gắn vào cao su do J.Thompson thực hiện: cao su được duy trì ở chân không hay ở khí trơ thật sự không bị hư hỏng. Cho đến năm 1912 vấn đề không tiến triển mấy, kể đó S. Peachey đề xuất giả thuyết về sự thành lập peroxide mà ông qui vào là do sự gắn oxygen ở nối đôi. Các peroxide này đều là những chất oxy hóa mạnh hơn oxygen, đó là ý tưởng về phản ứng tự xúc tác được B. Porritt triển khai tiếp đó.

S. Peachey chứng minh hydrocarbon cao su có thể gắn tối đa 47% oxygen tính theo trọng lượng của nó, nhưng ông không giải thích được sự hư hỏng xảy ra do lượng nhỏ oxygen gắn vào. Vào năm 1923, B. Marzetti nhận định tác dụng phá hủy là do vết oxygen gắn vào cao su có ảnh hưởng đối với cơ tính cao su. Hiện nay ta biết chỉ cần 1% oxygen gắn vào cao su thôi cũng đủ làm cho cơ lý tính của nó đôi khi giảm quá 90% đối với giá trị ban đầu. Đây có sự khác biệt rõ giữa một thể polymer như cao su và một chất thấp phân tử như aldehyde benzoic, về phương diện tự oxy hóa. So sánh giữa cao su và aldehyde benzoic (do Ch. Dufraisse) cho thấy aldehyde benzoic có thể gắn 30% oxygen và cao su là 47%

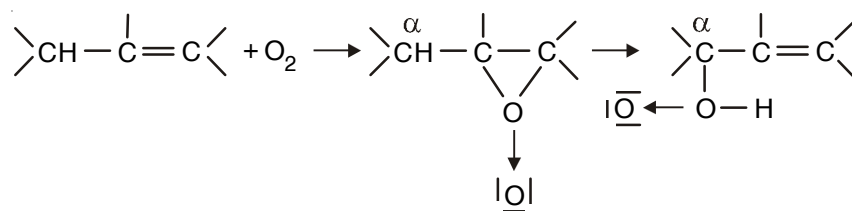
oxygen tính theo trọng lượng. Với 1% oxygen hóa hợp, aldehyde benzoic chỉ bị oxy hóa 6%, còn lại 94% aldehyde không bị biến đổi; trong lúc cùng tỉ lệ oxygen gắn vào cao su, thì sự hư hỏng xảy ra hoàn toàn.

H. Staudinger xác nhận phản ứng của một lượng nhỏ oxygen với cao su đủ gây ra sự cắt đứt đa số phân tử. Ch. Moureu và Ch. Dufraisse chứng minh được đặc tính tự xúc tác của hiện tượng oxy hóa. Hai tác giả này đã khám phá ra hiệu quả “kháng oxygen”, đúng ra là hiệu quả ngăn trở hay còn là sự xúc tác tiêu cực của sự tự oxy hóa.

Sau đó các tác giả khác thực hiện nghiên cứu hóa học trên hợp chất ethylene đã đem lại nền tảng hóa học về cơ chế oxy hóa cao su vững chắc hơn. R. Criegee, kế đó là H. Hock nghiên cứu oxy hóa cyclohexene, cho thấy sự tạo thành hydroperoxide gắn trên nhóm α -methylene.



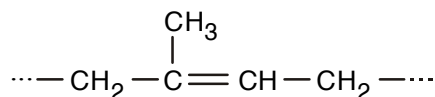
Từ đó kết luận nhóm α -methylene của nối đôi cũng nhạy với sự oxy hóa, peroxide tạo ra ở nối đôi có thể chuyển vị thành hydroperoxide tạo ra ở nhóm α -methylene.



C. Paquot phác họa khá chính xác cơ cấu của các peroxide ethylene. Cùng thời với ông, E.H. Farmer và các cộng sự viên nêu ra

những kết quả mới về sự oxy hóa tổng quát của các polyene và đặc biệt của cao su, gây kinh ngạc hầu hết các nhà hóa học. Điểm nổi bật chủ yếu của Farmer là mô tả cấu tạo polyisoprene đơn giản thay vì là phân tử cao su to lớn như nhiều tác giả khác, để đề cập tới vấn đề phức tạp của cơ chế oxy hóa polyene; thí dụ:

Thay vì diễn tả phân tử cao su như sau:



Farmer sử dụng kiểu mẫu đơn giản hóa:

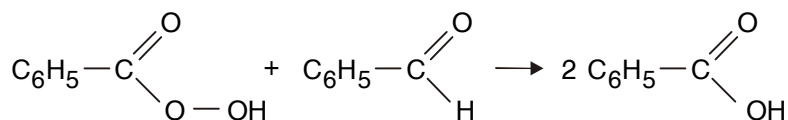


Trên một phương diện ít thuộc lý thuyết hơn, nhiều nghiên cứu đã công bố các hiện tượng oxy hóa cao su, Van Rossem và những tác giả khác đã chứng minh tác dụng của chất xúc tác “hào oxygen” như muối hữu cơ của đồng, mangan, cobalt và sắt. Ảnh hưởng của ánh sáng, nhiệt hay nghiền hóa dẻo... tới sự oxy hóa bởi oxygen cũng đều là đối tượng của rất nhiều cuộc khảo cứu. Sau hết, những cách thức oxy hóa như với ozone, peroxide và các chất oxy khác cũng được nghiên cứu có mục đích giúp cho kiến thức của ta về cấu trúc cao su được phong phú hơn hoặc là để chế tạo dẫn xuất của cao su như oxy cao su.

II. Tự oxy hóa:

Theo Ch. Dufraisse, sự tự oxy hóa của cao su không khác mấy với sự tự oxy hóa của những chất đơn giản hơn.

Oxygen tự do luôn luôn gắn vào cao su dưới dạng của một phân tử chứ không phải là nguyên tử. Sản phẩm hoàn tất đôi lúc chỉ giữ một nguyên tử, đó là do phản ứng phụ không liên quan gì tới phản ứng sơ cấp và nói chung là có thể tránh được.

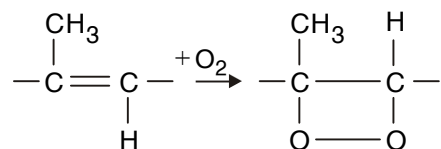


Khả năng oxy hóa và các hiệu quả xúc tác của những chất peroxide này được nói đến vì chúng tham gia vào trường hợp của cao su. Vả lại, những hợp chất này có khả năng oxy hóa còn lớn hơn chính oxygen tự do mà chúng sinh ra. Sau cùng người ta còn chú ý tới vài chất nào đó bình thường thì bền với không khí, có thể bị oxygen tác kích khi có một hệ thống tự oxy hóa có chức năng như là chất cảm ứng hiện hữu.

Trong trường hợp cao su, người ta đã lưu ý lượng oxygen theo lý thuyết có thể gắn là 47%. Trong lúc đó các trị số thực nghiệm bão hòa cao su bằng oxygen thì rất biến thiên và nhỏ hơn 47%. Thật ra, không phải là vấn đề bão hòa cùng một lượt tất cả các nối đôi của một phân tử cao su, bởi vì đại phân tử xếp gập với nhau một cách hỗn độn chỉ cho một số nhỏ nối đôi trực tiếp, có thể dễ bị tác kích hóa học. Phản ứng oxy hóa xảy ra theo dây chuyền nên trung tâm trở nên phức tạp và là một hỗn hợp gồm nhiều đại phân tử khác nhau, không thể tách ra hay biểu thị đặc tính trong trường hợp tổng quát được. Tuy nhiên, sự hiện diện của peroxide ở cao su có thể biểu thị trong vòng tự oxy hóa (Peachey). Các tác giả cũng đã nhận thấy rõ chức acid carboxylic oxyhydril... ở cao su đã tự oxy hóa thì không thể nào cô lập được hợp chất nhất định. Chắc chắn phản ứng cộng của oxygen đã xảy ra trong quá trình oxy hóa cao su, như nhiều công bố đã chứng minh; nhưng người ta cũng chứng minh từ một mức độ oxy hóa nào đó các hiện tượng cháy ngầm tạo nước và khí carbonic cũng xảy ra bên cạnh aldehyde formic và những chất như là acid.

III. Thuyết Farmer:

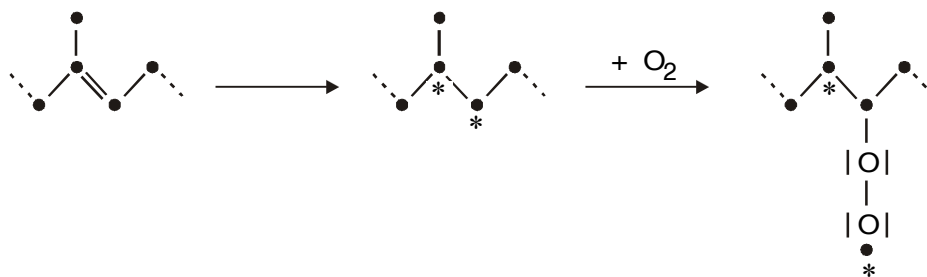
Cơ chế oxy hóa trước đây dựa vào giả thuyết của Bach, kế đó là Engler. Các tác giả này giả thiết một phân tử oxygen tự gắn vào nối đôi của hydrocarbon cho ra một peroxide bão hòa:



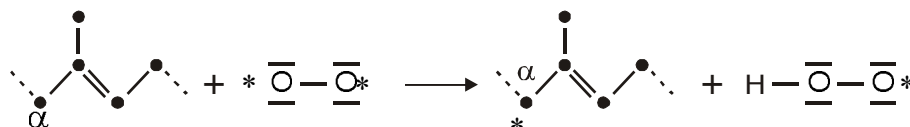
Farmer và các cộng sự viên đã góp phần quan trọng vào việc làm rõ cơ chế oxy hóa những alken (hay olefin) có nối đôi chưa bị biến đổi.

Tính đặc sắc của thuyết Farmer là đặt giá trị chức năng của nhóm α -methylene ngang với nối đôi và đã chứng minh cơ chế oxy hóa chủ yếu là cơ chế phản ứng dây chuyền gồm 3 giai đoạn: giai đoạn bắt đầu, giai đoạn truyền và giai đoạn ngưng phản ứng.

- Giai đoạn bắt đầu có thể được xét 2 cách, hoặc bởi phản ứng của nối đôi:

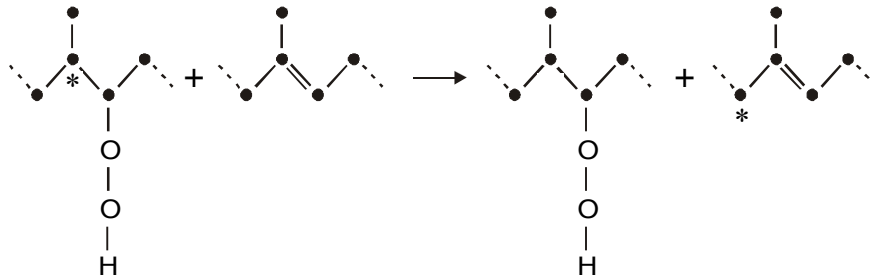
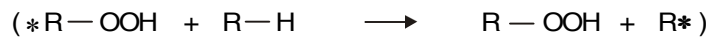
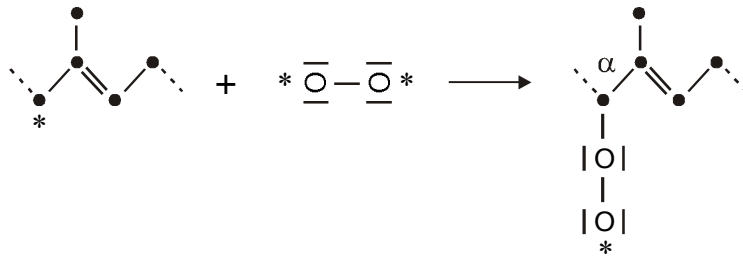
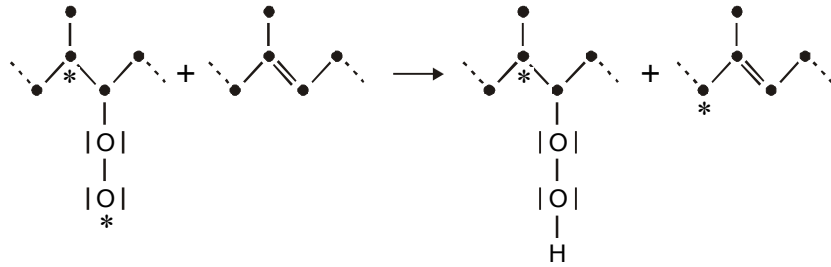


hoặc bởi sự kích hoạt của α -methylene:



- Giai đoạn truyền của phản ứng gồm có một phân tử nguyên mới khác R-H bị kích hoạt bởi gốc hoạt động. R-H tự biến đổi thành gốc tự do R*:



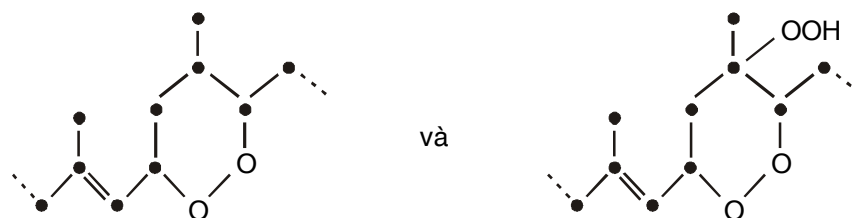


Ta thấy rõ diễn tiến có tính cách lý thuyết xuất phát do một gốc hoạt động kích hoạt đến phân tử R-H đứng kế cận và tạo ra một gốc hoạt động mới trong chuỗi phân tử cao su.

- Sau cùng giai đoạn ngưng phản ứng đi tới thành lập hydroperoxide tạo ở α -methylene hay nối đôi.



Farmer cũng xét tới sự thành lập của peroxide vòng.



IV. Tác dụng của chất xúc tác “Hào oxygen”:

Tác dụng của các muối cobalt, đồng, mangan và sắt tới poly-ene đã được biết rõ nhất là các muối hữu cơ tan được trong nó. Thông thường người ta dùng các oleate, linoleate, linolenate, naphthenate, resinate đồng hay mangan.

Cao su thiên nhiên thô cực nhạy với tác dụng xúc tác của những chất này với lượng dưới $10^{-3}\%$ đã có hiệu quả chậm. Người ta đã lợi dụng hiệu quả này để chế tạo “oxy cao su” (rubbones) sử dụng từ 2–3% linoleate cobalt tính theo trọng lượng cao su. Đương nhiên, sự có mặt của oxygen tan trong cao su cần cho phản ứng này. Sự hiện diện của dung môi rất thuận lợi cho phản ứng thực hiện oxy hóa dung dịch cao su hay cao su trương nở trong dung môi tốt hơn thực hiện đối với cao su khô. Trong việc chế tạo Rubbones, người ta đưa một dung dịch benzene cao su có chứa 2,5% muối cobalt lên tới nhiệt độ 65°C và cho một luồng khí oxygen sục vào trong khoảng 40 giờ. Chất xúc tác được tách lấy bằng cách ly tâm và cho dung môi bốc hơi. Có nhiều loại oxy cao su được chế tạo, chúng được phân hạng theo tính hòa tan trong dung môi, vì có liên hệ tới mức độ oxy hóa của chúng.

Dạng oxy hóa cao nhất (Rubbones C) gần như tương ứng với một nguyên tử oxygen gắn vào hai nhóm isoprene, tức là $(C_5H_8)_2O$.

Có nhiều nhà khoa học nghiên cứu tới chất xúc tác oxy hóa cao su, đặc biệt nhất là Bloomfield và Farmer đã thực hiện với cao su thiên nhiên dạng dung dịch có sự hiện diện của acid acetic hay anhydric acetic. Hợp chất thu được có công thức nguyên tương tự công thức nguyên đã kể trên, chứa các nhóm hydroxyl và acetyl. Các tác giả này cũng đã thu được một oxy cao su tương tự qua tác dụng của acid peracetic không có sự hiện diện của chất xúc tác kim loại.

Việc chế tạo oxy cao su đã được cải thiện, đặc biệt do Stevens và Popham, họ đề xuất cho phản ứng xảy ra dưới áp lực, ở trường hợp này có thể tăng nồng độ (độ đậm đặc) cao su từ 20% lên 50%. Sau hết, cũng có thể cho phản ứng xảy ra ở trạng thái khô được bằng cách cán (qua máy nhồi cán) cao su với bột gỗ, nhằm tăng diện tích tiếp xúc lên và thực hiện phản ứng có linoleate Co hay Mn.

Sự oxy hóa cao su thiên nhiên có xúc tác đã được áp dụng cho latex. Tác dụng của sulfate đồng và sulfate mangan, nitrate cobalt và chloride sắt ở latex đã được Freundlich và Talalay nghiên cứu tới.

Tác dụng xúc tác oxy hóa cao su tổng hợp của các dẫn xuất đồng, mangan, cobalt và sắt đều khá giống sự xúc tác oxy hóa nhận thấy cho trường hợp của cao su thiên nhiên.

V. Tác dụng của chất oxy hóa:

V.1. Oxygen tự do:

Trước đây đã có những cuộc nghiên cứu chứng minh có sự gắn oxygen vào cao su sống tan trong benzene (Herbst), kể đó là sự gắn oxygen nguyên chất vào cao su (Peachey). Cũng như lập luận sự nhồi cán cao su mà kết quả là sự hóa dẻo, là một hiện tượng oxy hóa phức tạp (Fisher và Gray), Pummerer và Burkard xác định những thực nghiệm của Peachey và nghiên cứu tới tác dụng của một luồng khí oxygen đi vào một dung dịch hydrocarbon cao

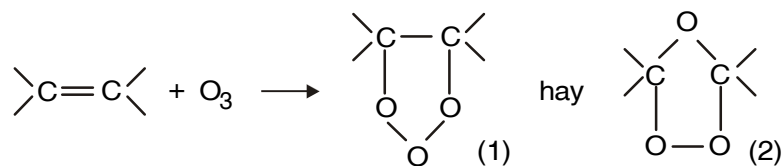
su rất loãng (0,27%), tan trong methylcyclohexan ở nhiệt độ thường. Sau một thời gian phản ứng khá lâu (khoảng 50 giờ), cũng gắn được 1 nguyên tử oxygen vào mỗi nhóm isoprene.

Boswell oxy hóa một váng cao su sống, mỏng, trong môi trường không khí, cao su này đã qua xử lý chiết rút acetone loại bỏ các chất kháng oxygen tự nhiên của nó. Ông có được một chất như là nhựa, tan trong acetone, không tan trong sulfur carbon, nhờ tính chất này ông phân giải được hai hợp chất có công thức nguyên là $C_{10}H_{16}O$ và $C_{25}H_{40}O_9$.

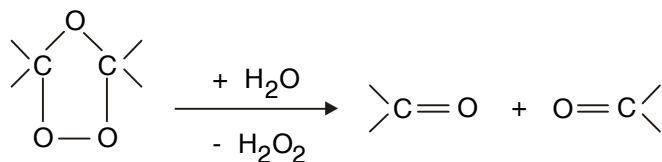
Phân tích chi tiết các nghiên cứu đề cập ở trên chứng tỏ tình trạng này còn mơ hồ, bởi vì các hợp chất có được qua nhiều tác giả khác nhau đã khác hẳn về điều kiện phản ứng. Các tác giả như Kemp đã tìm cách đào sâu chủ đề này và đưa đến nhận xét: có chất bay hơi tạo ra trong quá trình oxy hóa; mặt khác những hợp chất hủy đại phân tử vẫn còn, có hàm chứa những chức có oxygen như $-COOH$, $-OH$... Gần đây, các nhà khảo cứu của "Hội sản xuất - khảo cứu cao su Anh" (B.R.P.R.A.) mở rộng vấn đề này, mà một trong các kết quả đạt được là thuyết Farmer như đã nêu.

V.2 Tác dụng của ozone (O_3):

Ozone được biết là một chất phản ứng lên nối đôi, sự ozone hóa cho ra các ozonide:



Chất này không bền, bị thủy giải cho hai hợp chất carbonyl:



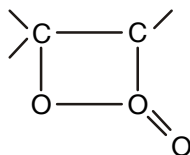
Quá trình khử ozone của hydrocarbon cao su đã được Pummerer và nhất là Harries nghiên cứu tới. Phản ứng thực hiện với cao su sống đã bị trương nở trong một dung môi không bị ozone tác dụng được như clorofoc (chloroform) hay acetate ethyl. Cho một luồng oxygen có chứa một tỷ lệ ozone đi vào dung dịch. Với 6% ozone sẽ có được một ozonide thông thường (1) hay (2) ứng với công thức nguyên $(C_5H_8O_3)_x$; với 12% ozone trở lên, có được một ozonide ứng với công thức nguyên $(C_5H_8O_4)_x$.

Ozonide thông thường thu được với một hiệu suất cao, sau khi cho dung môi bay hơi. Đó là một chất như dầu, không bền, phân tử khối không thể nào xác định chính xác được nhưng có lẽ khá cao bởi vì có nhiều phản ứng phân cắt chuỗi hydrocarbon và kéo dài phản ứng.

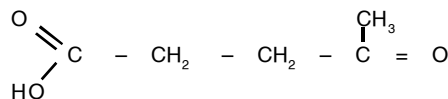
Ozonide của cao su thiên nhiên bị thủy giải bởi nước nóng rất dễ dàng cho ra aldehyde, acid và peracid levulinic cũng như những hợp chất chính của phản ứng. Thực hiện thủy giải có H_2O_2 tạo thành, chất tạo ra chủ yếu là acid levulinic⁽¹⁾, bên cạnh đó còn có acid formic, acid succinic và oxy carbon.

Quá trình khử ozone hydrocarbon cao su rất quan trọng cho việc đoán cơ cấu của cao su thiên nhiên chưa lưu hóa.

Ngoài nghiên cứu lý thuyết của Staudinger, kế đó là của Pummerer và Matthauss tới cơ cấu có thể có được của nhóm ozonide (1), isoozonide (2), molozonide (3), cần phải lưu ý tới sự khử ozone cao su tổng hợp.



1. Acid levulinic



V.3. Tác dụng của các chất oxy hóa khác:

Chất oxy hóa vô cơ:

KMnO_4 được biết là một chất oxy hóa nối đôi $\text{C} = \text{C}$. Những thử nghiệm đầu tiên với cao su thiên nhiên do Harries thực hiện: hòa trộn dung dịch KMnO_4 vào một dung dịch cao su benzene, có được một sản phẩm, nhưng chưa xác định được rõ. Boswell đưa ra một thực nghiệm, sử dụng KMnO_4 dạng dung dịch đậm đặc cho tác dụng với dung dịch cao su và tetrachloromethan CCl_4 (5% cao su), tránh oxygen khí trời. Sau nhiều ngày khuấy trộn ở nhiệt độ thường, cho oxy cao su kết tủa bằng methanol (cồn methyl), cao su này có dưới dạng của một khối nhão ứng với công thức nguyên $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}$. Hợp chất này có phân tử khối hầy còn khá cao bởi vì nó không tan trong cồn hay acetone vẫn còn khả năng gắn oxygen bằng cách phơi ngoài trời đơn giản, để đạt tới thành phần $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Một công trình nghiên cứu sâu đã được Robertson và Mair công bố tiếp đó. Hai tác giả này sử dụng kỹ thuật của Boswell, nhưng với độ đậm đặc của KMnO_4 khác nhau nhằm gắn 1, 2, 3... 10 nguyên tử oxygen cho mỗi nhóm $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Kết quả là oxy cao su có hình dạng ngoài thay đổi từ thể đặc màu vàng nhạt dần hồi yếu đến thể nhựa giòn và không màu.

Dù rằng hàm lượng oxygen của những sản phẩm oxy hóa với KMnO_4 là khá cao nhưng độ chưa bão hòa hầy còn rất lớn. Giải thích đưa ra là những hợp chất phân hủy được tạo từ những phân tử hóa hợp oxygen mạnh có chức $-\text{COOH}$ và $-\text{OH}$, mặt khác từ những đoạn chuỗi polyisoprene gần như giữ được độ chưa bão hòa ban đầu của chúng. Ở các phản ứng này, ta có thể nhận ra acid formic, acid acetic, acid oxalic, acid levulinic và những chất nhựa oxyhydril hóa mạnh.

Chắc chắn kết quả này đã đưa đến một khảo cứu khác vì KMnO_4 không cho các phản ứng đơn giản đủ để khai thác và đi đến những kết luận có giá trị về phương diện khoa học, trong khi về phương diện thực tế ta không thể áp dụng được.

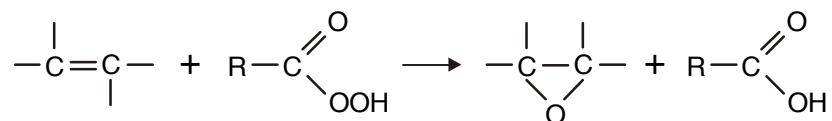
H_2O_2 được dùng như chất oxy hóa dung dịch cao su. Khuấy trộn lâu một dung dịch có chứa 4% cao su tan trong tetrachloromethan (CCl_4), hiện diện của một dung dịch nước có 3% H_2O_2 , ở nhiệt độ bình thường sẽ thu được hai chất. Lớp nước có khối keo trắng hút O_2 nhanh chóng lúc tiếp xúc với không khí. Lớp dung môi cho một sản phẩm màu vàng trong, khá cứng và đặc biệt tan trong ether. Từ đó, ta kết tủa bằng methanol cho một chất ứng với công thức $C_{25}H_{40}O$, hãy còn hảo oxygen, phần này theo Boswell có thể sánh được với hợp chất có được bởi tác dụng của $KMnO_4$. Phần tan trong CCl_4 và không tan trong ether thì ứng với thành phần $C_{15}H_{24}O$.

Tuy nhiên, sự oxy hóa cao su bởi dung dịch oxy già (H_2O_2) còn phức tạp hơn kết quả có được bởi Boswell. Nhiều nhà khảo cứu đã đào sâu chủ đề, đặc biệt là Robertson và Mair, Mair và Todd, Kagan và Sukhareva, kể đó là Bloom-Field và Farmer. Trong khi đó cần nhấn mạnh tới sự kiện những nhà khoa học Bloomfield và Farmer không sử dụng H_2O_2 duy nhất mà còn có sự hiện diện của acid acetic và có lẽ chất phản ứng thật là acid peracetic.

Sự oxy hóa cao su bởi H_2O_2 đã được ủng hộ ở Mỹ đòi hỏi nhồi cán cao su với BaO_2 kế đó xử lý với acid chlorine hydride mà ứng dụng được xem xét tới là chế tạo "chewing gum". Một tài liệu khác đã đề nghị dùng H_2O_2 để oxy hóa cao su latex, tiếp đó chlorine hóa. Sau hết, Bloomfield, Farmer và Schidrowitz đã nghiên cứu tới phương pháp oxy hóa nóng latex đã ly tâm, ổn định hóa và khử amoniác đưa tới một hợp chất dẻo và dính.

Peracide hữu cơ:

Peracide $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-OH$ được biết dùng để oxy hóa nối đôi $C=C$. Tổng quát chúng phản ứng cho ra epoxy:

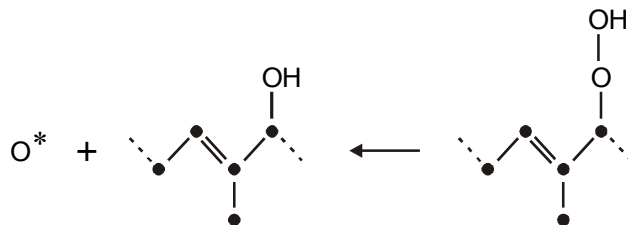


Từ năm 1932, được biết phản ứng của cao su khô hay của dung dịch cao su với peracid chỉ phương dưới 45°C cho ra các nhóm hydroxyacetyl. Bloomfield và Farmer dùng acid peracetic không có acetyl peroxide, có được chất tan trong alcol, ether và acetone nhưng không tan trong các hydrocarbon chỉ phương. Về phương diện lý thuyết, phản ứng chắc chắn phức tạp hơn sự “epoxy hóa” đơn giản. Ta có thể thừa nhận các chức oxyhydril tạo ra khả dĩ acetyl hóa được bởi CH₃-COOH tiếp đó; chắc chắn có sự phân cắt chuỗi.

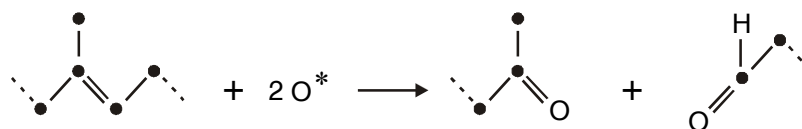
Acid perbenzoic và acid monoperphthalic cũng đã được khảo sát, nhưng kết quả có được không khác mấy so với kết quả được biết cho trường hợp acid peracetic. Các peroxide R-O-O-R cũng đã được xét thử, nhưng hiện tượng oxy hóa mà chúng khởi phát hã còn phức tạp hơn trường hợp của peracid, chúng xúc tác sự kích hoạt bởi oxygen; nhưng bù lại vắng mặt oxygen, chúng có khả năng gây ra các phản ứng như là lưu hóa.

V.4. Bản chất của các chức có oxygen:

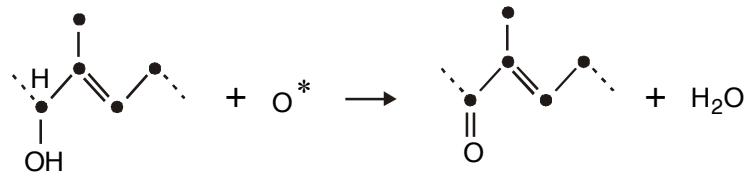
Naylor và Bloomfield đã nghĩ ra hàng loạt giả thuyết giải thích sự thành lập các chức có oxygen phát xuất từ hydroperoxide sơ cấp của thuyết Farmer. Sự phá hủy chức hydroperoxide đưa tới lập một chức rượu:



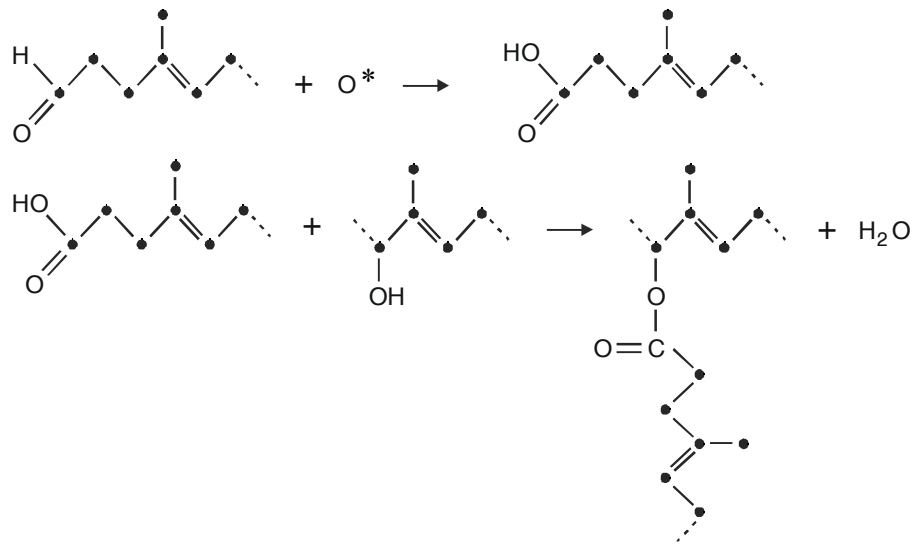
Oxygen hoạt hóa xuất xứ từ chức hydroperoxide có thể kích hoạt một nối đôi gây đứt chuỗi và tạo thành 2 carbonyl:



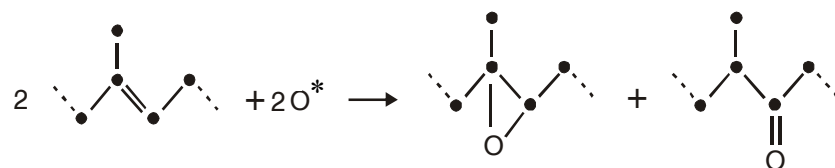
Oxygen hoạt hóa này còn có thể kích hoạt một oxyhydril đã tạo ra và oxy hóa thành cetone không gây đứt chuỗi:



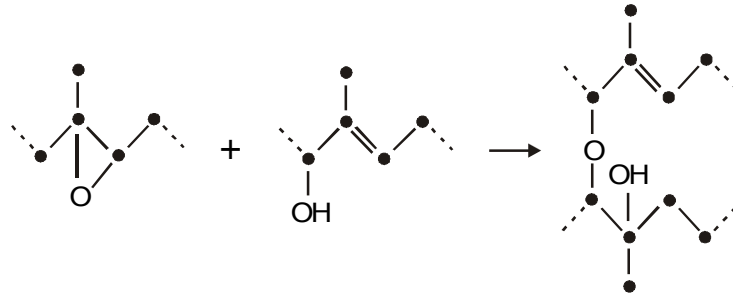
Các aldehyde được tạo ra trước đó có thể bị oxy hóa thành acid carboxylic; các acid này có khả năng ester hóa được cácoxyhydril:



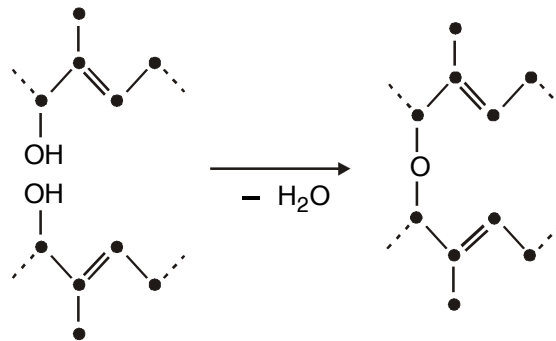
Ta còn có thể tiên đoán có sự thành lập epoxy ở vị trí nối đôi; đó cũng là nguyên tắc phản ứng chính của hydroperoxide ở nối đôi, do đó sự sắp xếp lại có thể là:



Epoxy cũng có thể phản ứng với một oxyhydril theo phản ứng thông thường cho ra một ether:



Ta lưu ý phản ứng cuối này có xu hướng gắn hai hoặc nhiều chuỗi với nhau, gây ra hiệu ứng lưu hóa. Theo cùng nhiều chiều hướng, ether hóa hồ tương hai oxyhydril cùng với sự khử nước để sinh ra một cầu liên phân tử:



Người ta đã nhận thấy rõ sự tạo thành nước trong vòng phản ứng oxy hóa cao su. Tuy nhiên, không thể dựa vào sự xuất hiện H_2O này mà chọn một trong ba giả thuyết đưa ra được ưa chuộng nhất, bởi vì phản ứng hủy đầy đủ cho một đoạn chuỗi carbon đương nhiên sinh ra CO_2 và H_2O .

Những lược đồ này không tra cứu tường tận được mọi tính chất có thể có. Hơn nữa các nối đôi có thể tự di chuyển và dọc theo cùng chuỗi hydrocarbon cao su có thể cho ra mọi phản ứng.

Ở điều kiện này, các phương pháp phân giải hóa học thông thường đều không thích hợp và chỉ có thể khảo sát sự hiện diện của nhóm chức ở oxy cao su. Công việc này đã được Hilton, kế đó là Naylor dốc tâm làm với Rubbone loại B có 10,8% oxygen và loại C có 13,3% oxygen.

Sau đây là đại cương về phương pháp phân giải đã sử dụng:

– Oxygen nguyên (phân giải nguyên tố qua phản ứng cháy ngầm).

– Oxygen thuộc peroxide (phương pháp Zerewitinoff được Bolland cải tiến).

– Oxygen của nhóm $-\text{COOH}$ (phép đo kiềm tính).

– Oxygen của nhóm $-\text{COO}-\text{R}$ (savon hóa)

– Oxygen của chức rượu nhì (hydrogen linh động)

– Oxygen của chức carbonyl $\text{>C}=\text{O}$ (phương pháp Lund)

Các chức ether và epoxy theo các tác giả kể trên, ngược lại, không thể định phân được như ý. Độ chưa bão hòa được đo bằng chỉ số iodine theo phương pháp Kemp. Kết quả có được chứng tỏ tỉ lệ hydroperoxide lần lượt giảm, độ oxy hóa nguyên liệu tăng lên. Các Rubbone được oxy hóa nhiều nhất chỉ chứa lượng hydroperoxide vào khoảng từ $10^{-2}\%$ đến $10^{-3}\%$.

Phân giải định lượng oxygen của những chức khác nhau ở trong Rubbone C chỉ cho kết quả 5,9%, trong lúc oxygen nguyên có được qua phản ứng cháy ngầm lên tới 13,3%. Theo Naylor, có sự khác biệt là do các chức epoxy chưa định lượng. Chỉ số iodine cho thấy rõ sự biến mất của một số nối đôi tương ứng với các nối đôi bị biến đổi thành epoxy.

Toàn bộ công việc kể trên đưa đến nhận định là ở các oxy cao su Rubbone chẳng hạn, oxygen được tìm thấy ở dưới dạng epoxy hay ether, kế đó là rượu, những chức carbonyl và carboxyl rõ ràng hiếm hơn. Sau cùng, các nhóm peroxide còn hiếm hơn nữa.

VI. Chất bảo vệ (Chất kháng oxygen)

Đó là chất kháng oxygen hay gọi dễ hiểu hơn “chất phòng lão” hay “chất chống oxy hóa”⁽¹⁾.

Một số loại cao su thiên nhiên ở trạng thái thô chống lại được sự oxy hóa nhờ vào sự hiện diện sẵn có trong cao su một chất gọi là chất kháng oxygen thiên nhiên. Ta còn có thể cho vào cao su sống để hiệu quả kháng oxy hóa được cao hơn, chất gọi là “kháng oxygen” tổng hợp.

Như thế, những sản phẩm cao su thiên nhiên sống đã trải qua quá trình tinh khiết hóa như “mủ crêpe trắng” chẳng hạn, bị loại bỏ đa số chất kháng oxygen tự nhiên sẽ bị lão nhanh hơn.

Điều đáng lưu ý là những chất “kháng oxygen” tổng hợp (nhân tạo) được đưa ra dùng để bảo vệ cao su lưu hóa đều tương đối ít công hiệu trong việc bảo vệ cao su sống.

Những chất khả dĩ được biết có tác dụng làm chậm oxy hóa cao su sống là Santovar O và A (tên thương mại của Monsanto Chemical) có thành phần hóa học là ditertbutyl và ditertamyl hydroquinone và Ionol (tên thương mại của Shell Chemical) có thành phần là 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol.

Các phi kim họ lưu huỳnh hình như đặc biệt có chức năng như chất ngăn trở oxy hóa cao su sống, trong lúc chính lưu huỳnh được xem như chất bảo vệ tốt của cao su lưu hóa. Ch. Dufraisse cho biết nguyên tố lưu huỳnh hữu hiệu gấp 4 lần hydroquinone trong việc bảo vệ aldehyde benzoic. Cả đến lưu huỳnh dưới dạng monosulfur hay disulfur chi phương cũng rất hữu hiệu. Boggs và Follansbee đã chứng minh selenium cũng có thể là telunium (Te) đều là chất bảo vệ.

Điều này còn rõ hơn khi cốt yếu là sự oxy hóa có ánh nắng, ta có thể tóm tắt ý này qua công việc của Kalke và Bruce: “Đa số

1. Hậu quả của oxy hóa cao su là sự lão .

chất kháng oxygen thông dụng trên thị trường có khuynh hướng tăng hoạt loại oxy hóa này hơn làm chậm”. Theo thực tế, phenyl-β-naphthylamine có khuynh hướng gây tăng lượng oxygen hấp thu bởi cao su thiên nhiên chưa lưu hóa, trong lúc lưu huỳnh hay hydroquinone tác dụng theo chiều hướng nghịch lại (Bảng VII.1):

Bảng VII.1: Lượng oxygen được cao su chưa lưu hóa hấp thu (nhiệt độ 46°C)

CAO SU KHÔNG CÓ OXY KẼM		CAO SU + OXY KẼM (ZnO)		
PBNA(%)	số O ₂ được hấp thu (cm ³ /g/giờ)	chất kháng oxygen	%	số O ₂ h.thu (cm ³ /g/giờ)
0	19 x 10 ⁻⁴	không có	-	57 x 10 ⁻⁴
0,5	26 x 10 ⁻⁴	PBNA	2	157 x 10 ⁻⁴
1	22 x 10 ⁻⁴	DNPD	2	106 x 10 ⁻⁴
2	22 x 10 ⁻⁴	lưu huỳnh	2	26 x 10 ⁻⁴
4	20 x 10 ⁻⁴	hydroquinon	2	26 x 10 ⁻⁴
PBNA	phenyl-β-naphthylamine			
PNPD	Di-β-naphthyl-p-phenylendiamine			

Về cao su tổng hợp, ta cho chất bảo vệ vào nói chung là để đa phân hóa. Ta sẽ đề cập ở phần khác.

B. SỰ LÃO HÓA CỦA CAO SU LƯU HÓA

Marzetti là người đầu tiên đã chứng minh lượng oxygen hóa hợp với cao su tương đối nhỏ và vào khoảng 1% đối với cao su đủ để làm biến mất hầu như hoàn toàn các tính chất cơ lý của cao su lưu hóa. Neal cho biết sự hấp thu 1% oxygen ở nhiệt độ là 25°C gây giảm tới 93% sức chịu kéo đứt. Kemp cho biết thêm lượng oxygen từ 1,7% đến 2% đưa tới hư hỏng hoàn toàn cao su lưu hóa, nhưng liên quan tới việc mất khả năng chịu kéo đứt thì tùy thuộc vào hai yếu tố là nhiệt độ và bản chất của cao su đã lưu hóa.

Về phương diện thực tế, vấn đề oxy hóa cao su lưu hóa chắc

chấn quan trọng nhiều hơn vấn đề oxy hóa các đại phân tử polyene. Bù lại, chính vấn đề cuối lại là đối tượng của đại đa số công cuộc khảo cứu triệt để; người ta dùng danh từ kỹ thuật hơn là nghiên cứu sự lão hóa của cao su lưu hóa vốn là đối tượng của một số rất nhỏ khảo cứu tầm mức quan trọng trực tiếp. Mọi công việc này không thể nêu ra hết được, do đó ta giới hạn những điểm chủ yếu.

Sự lão hóa của cao su lưu hóa bị ảnh hưởng không chỉ bởi bản chất cao su, mà còn bị ảnh hưởng bởi bản chất của “chất lưu hóa” và điều kiện lưu hóa, bản chất của chất độn và chất phụ gia, bản chất của chất kháng lão cũng như tỉ lệ dùng của chúng.

Mặt khác, các điều kiện vật lý về sự lão hóa đều rất quan trọng. Nhiệt, ozone, các tia sáng đều đẩy nhanh sự hư hỏng cao su.

1. Sự tác kích bởi oxygen – ảnh hưởng nhiệt và áp lực

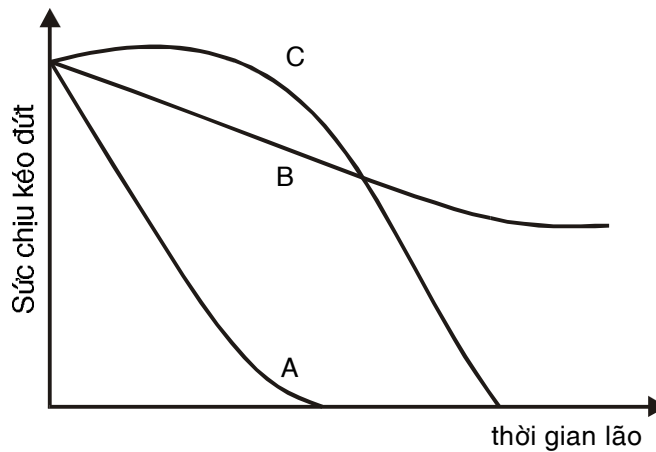
Có nhiều cách quan sát sự tác kích cao su lưu hóa bởi oxygen, nhưng thực hiện cho cao su vào cái bơm Bierer – Davis được xem như phương pháp nghiên cứu về sự gia tốc lão hóa. Như thế khi những văng cao su mỏng được đưa vào thiết bị bơm và xử lý ở 70°C với áp lực oxygen vào khoảng 20kg/cm², sự oxy hóa trở nên nhanh đủ để gây phản ứng nổ. Có lẽ cách oxy hóa như thế phải tách ra riêng khi trường hợp hóa lão ở điều kiện bình thường và phải hợp lại những điều kiện thái quá như nhiệt độ và áp lực cao để loại bỏ phản ứng này. Nếu muốn rút ra kết luận, ta phải nghĩ sự gia tốc lão hóa chỉ có ảnh hưởng gián tiếp đến sự lão hóa bình thường và rất khó lập được tương quan có giá trị giữa hai hiện tượng.

Sự khiếm khuyết về tương quan giữa sự gia tốc oxy hóa ở điều kiện của phòng thí nghiệm và sự oxy hóa bình thường cao su lưu hóa sử dụng trên thị trường, đã tạo nên một suy định về sự hiện diện của nhiều loại phản ứng hóa học.

Từ công cuộc nghiên cứu của Stevens, hầu hết các nhà sưu tầm đều thừa nhận sai lầm là xét sự biến thiên của sức chịu kéo

đứt là tiêu chuẩn tốt nhất để theo dõi sự hư hỏng của cao su lưu hóa trong quá trình bị lão.

Đặt sức chịu kéo đứt theo trục tung và thời gian lão theo trục hoành, các đường biểu diễn vạch ra được giúp so sánh sức chịu lão của nhiều hỗn hợp cao su khác nhau với cao su chuẩn và đánh giá được hoạt tính của chất chống lão. Với phương pháp này, sự thuyết minh kết quả đạt được có thể nói là khó. Nhờ vào ví dụ của Neal và Vincent, người ta làm sáng tỏ sự khó thuyết minh: (xem hình VII.1)



Hình VII.1: Các đường biểu diễn lão

Đường biểu diễn A là một cao su không có chất kháng lão, hai đường biểu diễn B và C là đường biểu diễn lão của cùng cao su nhưng có hai chất kháng lão phân biệt. Ta thấy đường B có dạng tương tự với đường biểu diễn chuẩn A. Ngược lại đường biểu diễn C, lúc đầu sự lão tỏ ra thuận lợi hơn B, tiếp đó dốc xuống và trở nên xấu hơn B.

Điều này gián tiếp chứng tỏ có sự hiện diện của nhiều loại phản ứng oxy hóa. Như vậy dạng của đường biểu diễn tùy thuộc vào loại oxy hóa bị chậm bởi chất kháng lão. Sự thuyết minh có lẽ còn khó hơn nữa nếu ta biết có một số hóa chất không chỉ có tác dụng làm chậm phản ứng oxy hóa, mà còn có tác dụng thực sự lập

ra các cầu nối giữa các phân tử đã bị đứt chuỗi hay đứt cầu một phần nào trong vòng hóa lão.

Hiện tượng cuối vừa đề cập đã đưa tới các nhà khoa học nghiên cứu một phương pháp dựa vào sự dẫn chùm (dẫn lối, nói ra) liên tục và gián đoạn bắt buộc; sự khác biệt quan sát thấy trong lúc lão giữa 2 kiểu do biểu hiện đặc tính về sự tạo mạng bởi sự thành lập cầu liên chuỗi.

Phương pháp theo dõi này có thể nói là tiến bộ, bởi với phương pháp cổ điển dựa vào phép đo sự mất đi của sức chịu kéo đứt, dù rằng cơ bản hãy còn đang được tranh luận.

Kết quả đầu của phương pháp mới này gây chú ý tới tính đặc biệt của chất gọi là “désactiveur”⁽¹⁾ có tác dụng như chất kết mạng (lập cầu hóa học) khác với chất “ngừng phản ứng” tự oxy hóa peroxide. (J. Le Bras).

Ch. Dufraisse và cộng sự viên nghiên cứu sự gắn oxygen theo dõi sự oxy hóa, kế đó là nhiều nhà khoa học khác, giúp theo dõi sự oxy hóa, nhưng không tiên liệu được kết quả chung kỳ hư hại. Trường hợp của các “désactiveur” là một thí dụ khá hùng hồn bởi vì những chất này, như các chất kháng oxygen, làm chậm sự suy giảm tính chất cơ lý của cao su lưu hóa, nhưng chỉ tác dụng tương đối ít với sự gắn oxygen vào cao su.

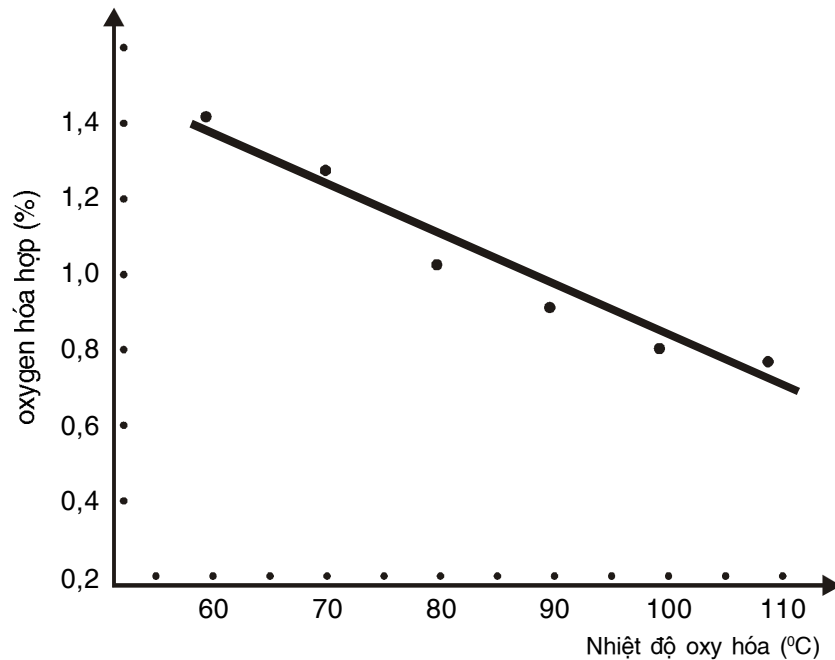
Trong các phương pháp theo dõi khác được dùng tới, ta có thể kể tới cuộc nghiên cứu hóa lý về phản ứng biến thiên theo nhiệt độ và nồng độ oxygen. Các nhà nghiên cứu như Bierer và Davis, Williams và Neal đã chứng minh hệ số nhiệt độ oxy hóa thay đổi giữa 2,0 và 2,5 cho một biến thiên 10°C. Hệ số này được xem như hệ số nhiệt độ bình thường cho một phản ứng hóa học.

Những thực nghiệm khác xảy ra ở nhiệt độ cao hơn là từ 80

1. Chất “désactiveur” là chất kháng lão không có tác dụng cản trở hóa chậm sự hấp thu oxygen vào cao su lưu hóa như những chất kháng lão thông thường mà có tác dụng tái lập cầu nối giữa các phân tử cao su bị đứt cầu hay đứt chuỗi trong quá trình lão.

đến 100°C đã chứng tỏ hệ số có xu hướng giảm. Và lại, khi ta xét ảnh hưởng của áp lực oxygen tới phản ứng oxy hóa, ta sẽ thấy tốc độ của phản ứng không hề tỉ lệ với sự tăng gia áp lực, mà là tăng chậm nhiều hơn áp lực. Từ nhận định này đi tới chứng tỏ không thể thực hiện phản ứng oxy hóa đơn giản và rất khó mà áp dụng nguyên tắc thông thường vào đánh giá kết quả các phản ứng nhằm lập dự đoán về sự kết hợp của cao su với oxygen trong từng trường hợp.

Nhiệt độ phản ứng oxy hóa được xét rất là quan trọng. Thật thế, lượng oxygen cần để gây ra hư hỏng (chẳng hạn đo theo độ giảm sức chịu kéo đứt), giảm rất dễ theo sự gia nhiệt như hình sau đây trích từ khảo sát của Kemp, Ingmanson và Mueller:



Hình VII.2: Biểu đồ oxy hóa theo nhiệt độ

Ta thấy rõ lượng oxygen cần để giảm phân nửa sức chịu kéo đứt ban đầu của một cao su lưu hóa thay đổi từ 1,2% đến 0,65% khi nhiệt độ đi từ 60°C lên 110°C.

Người ta đã kiểm chứng nung nóng cùng một cao su ở 110°C không có oxygen hiện diện trong suốt cùng một thời gian, thực sự sẽ không có sự thay đổi về tính chất cơ lý.

Đây còn là chứng cứ thêm nữa về hiện tượng nói trên, biết rằng sự hư hỏng cao su bởi oxy hóa không thể xem như là trường hợp phản ứng oxy hóa đơn giản như trong hóa hữu cơ.

Một cuộc khảo sát được thực hiện bởi Neal và Northam đã chứng tỏ một tình huống khác của vấn đề và tính cực phức tạp của nó. Nếu nghiên cứu nhiều chất bảo vệ kháng lão khác nhau và so sánh hiệu quả của chúng lần lượt qua những cuộc thử nghiệm tĩnh học, động học, là thử nghiệm sinh ra đường rãnh nứt uốn gấp bình thường, ta sẽ thấy sự phân hạng bị đảo lộn. Phenyl-β-naphthylamine (PBNA) đều tích cực trong cả hai trường hợp, nhưng di-β-naphthyl-p-phenylene diamine (DNPD) thì rất tích cực chống oxy hóa tĩnh, trong lúc rất tầm thường cho việc chống oxy hóa động; trái lại so với DNPD hiệu quả nghịch xảy ra trong trường hợp dùng diphenylamine (DPA), như bảng chứng minh sau đây:

Chất bảo vệ kháng oxygen sử dụng	Cường độ của hiệu quả phòng chống (%), +	
	ở bơm áp suất O ₂	chịu uốn dập liên tiếp
PBNA	100	100
DPA	30	90
DNPD	120	30

Có nhiều loại chất bảo vệ kháng oxygen cho cao su lưu hóa, chất thì đặc biệt đưa ra nhằm bảo vệ chống nhiệt, chất thì kháng lại sự hư hỏng bởi oxy hóa động, chất thì để kháng lại sự lão hóa ở nhiệt độ thường. Để hiệu quả hỗ tương với nhau, người ta (như Semon chẳng hạn) đã khảo sát sự phối hợp giữa phenyl-β-naphthylamine và N,N' - diphenyl-p-phenylene diamine. Còn hiệu quả hơn nữa là chất như triphenyl stilben hay phthalocyanine đồng,

theo Howland và Vincent với lượng nhỏ chúng có tác dụng tăng hoạt tính của vài chất kháng lão nào đó rất dễ dàng.

II. Hiệu quả của khói đen carbon⁽¹⁾ trong sự oxy hóa

Các khói đen carbon, và nhất là khói đen carbon tăng cường lực cao su, chắc chắn có một tác dụng với tính oxy hóa của cao su thiên nhiên và của cao su tổng hợp butadiene–styrolene vấn đề này đã đưa tới nhiều cuộc khảo cứu vì nó chịu các hậu quả thực tế, nhất là ở lĩnh vực vỏ xe (lốp), tác dụng của khói đen tới tính oxy hóa của cao su lưu hóa đã tham dự vào phần lớn các hiện tượng ma sát.

Các nhà khoa học Lyon, Burgess và Sweitzer đã chứng minh khói đen carbon có thể có chức năng như chất ngăn trở hoặc chất gia tốc oxy hóa cao su. Tác dụng ngăn trở biểu hiện chẳng hạn với cao su tổng hợp butadiene–styrolene “nguội” ở trạng thái chưa lưu hóa, nhưng hình như sự giảm bớt độ oxy hóa là nhờ vào sự thành lập “nồi cao su” bởi phản ứng của cao su với khói đen carbon ở nhiệt độ cao. Và lại, ta có thể thừa nhận không có sự khác biệt đáng kể giữa cao su tổng hợp butadiene–styrolene (styrene–butadiene) và cao su thiên nhiên về phương diện oxy hóa, theo Van Amerongen, khói tăng cường lực có tác dụng gia tốc sự oxy hóa của cao su thiên nhiên. Kuz'minskii nghĩ rằng khói đen carbon gia tốc oxy hóa cao su lưu hóa có chứa các chất bảo vệ kháng oxygen bởi vì chúng hút lấy và vô hiệu hóa chất kháng oxygen. Watson cũng như Garten đã chứng minh có hiện diện của các phản ứng gốc giữa cao su và khói đen, mang đến một giải thích về hiệu quả bảo vệ cao su sống của khói đen carbon: khói đen phản ứng với những gốc tự do và với những chất trung gian oxy hóa cao su, như thế tham gia vào cạnh tranh với chính oxygen vừa loại trừ một phần tính có thể phản ứng của nó.

1. Carbon black (Anh, Mỹ): noir de carbone (Pháp)

Về chức năng của khói đen trong sự gia tốc oxy hóa cao su (thiên nhiên và tổng hợp) lưu hóa với lưu huỳnh, Shelton nghĩ là phải bỏ túc thuyết của Kuz'minskii về sự hấp thu chất bảo vệ bởi chức năng xúc tác của khói đen; theo đó chúng gây ra sự phân tích các peroxide thành gốc tự do khả dĩ mở đầu oxy hóa chuỗi cao su được (phản ứng mở đầu). Sau hết, Van Amerongen kích thích tính hòa tan cực mạnh của oxygen trong cao su độn với khói đen có thể ảnh hưởng lên sự gia tăng tốc độ oxy hóa. Điều này phù hợp với nhận định về tốc độ oxy hóa của một cao su lưu hóa tăng theo hàm lượng khói đen và theo tỉ diện của khói; ngoài ra phải kể tới sự kiện khói đen nhóm "lò" kém tích cực hơn khói "hầm".

III. Ảnh hưởng của kim loại "hào oxygen"

Độc tính của vài nguyên tố kim loại như đồng, mangan và phụ là sắt, cobalt, nickel đã được biết rõ và đã đề cập ở cao su sống chưa lưu hóa.

Ở cao su lưu hóa, sự hiện diện của những vết muối đồng hay mangan sẽ gia tốc oxy hóa rất lớn và thể hiện qua sự hóa nhựa (chảy nhựa), tính chất cơ lý của cao su lưu hóa mất đi nhanh chóng. Một trong những công bố đầu tiên có lẽ là công bố Miller.

Thompson nhận xét các muối đồng còn độc hơn nữa khi có hiện diện của chất dầu, giúp muối này phân tán dễ dàng trong cao su. Weber tiếp đó nghiên cứu hiệu quả này một cách có hệ thống hơn và đã đưa ra kết luận như sau:

- Đồng là chất độc ở trường hợp lưu hóa nguội với S_2Cl_2 hơn là ở trường hợp lưu hóa nóng.
- Hàm lượng đồng phải dưới $5 \times 10^{-3}\%$ ở cao su lưu hóa nguội với S_2Cl_2 và dưới $10^{-2}\%$ (0,01%) ở cao su lưu hóa nóng.
- Sự hiện hữu của chất dầu tỏ rõ những hiệu quả của đồng.

Bù lại, cho phthalocyanine đồng vào cao su (nhồi cán bằng máy, Morley nhận thấy những lượng cao của sắc tố này đều

không có tác dụng tới sự lão, có lẽ vì tính bền hóa học cao của nó đã làm mất tác dụng của đồng.

Tính hòa tan cực yếu vào hydrocarbon cao su của dẫn xuất đồng này cũng là dẫn chứng; biết rằng quan niệm này cũng nhằm vào những dẫn xuất khác của đồng hay mangan. Từ đó đi tới ý tưởng có hợp chất độc và hợp chất gần như trơ của đồng và mangan. Một lầm lẫn khá phổ biến là xem Cu hay Mn như không thể ion hóa được, trong lúc lại ưu tiên đề cập tới tính hòa tan trong hydrocarbon cao su hơn.

Villain dựa vào kết quả nghiên cứu các chất muối đồng khác nhau ở lò hấp geer và ở bơm oxygen đưa ra bảng phân loại như sau:

stearate đồng... resinate đồng...	rất độc
sulfate đồng... chloride đồng...	độc
acetate đồng... oxy đồng... bột đồng...	độc trung bình
sulfur đồng...	ít độc

Bảng này chứng tỏ khá rõ là độc tính liên hệ với tính hòa tan trong cao su; ta cũng thấy hiệu quả của acid béo (như acid stearic) tác kích muối đồng cho ra những hóa hợp đồng tan hơn. Nguồn truyền độc bởi đồng và mangan chủ yếu là những chất độn vô cơ có tính kinh tế hơn như: bột đá vôi (carbonate calcium), sét kaolin, tinh đất... và vài chỉ sợi nào đó, ta cần lưu ý khi sử dụng chất độn nói trên. Các chất phụ gia khác như: chất gia tốc lưu hóa, chất kháng oxygen (kháng lão), oxy kẽm, chất hóa dẻo cao su, theo nguyên tắc đã được các xưởng sản xuất hóa chất kiểm tra nghiêm ngặt (hóa chất nhập) và nguy hiểm về sự truyền độc hầu như không có.

Với những chất độn thường có thể còn lẫn lộn mangan trong

đó, ta chấp nhận chúng cho vào cao su sao cho không quá $5 \times 10^3\%$ Mn. Trong khi đó quan niệm này khá nới lỏng và tùy thuộc vào dạng chất có nguyên tố độc.

Như lượng $7 \times 10^{-3}\%$ Mn dưới dạng carbonate mangan (MnCO_3) ở trong bột đá vôi CaCO_3 thì gần như vô hại. Bản chất lưu hóa hình như có chức năng liên quan tới độc tính của Mn; cao su lưu hóa có chất gia tốc MBT chịu tốt hơn cao su lưu hóa có DPG. Ta có thể nghĩ rằng các chất gia tốc lưu hóa nhóm thiazole và dithio-carbamate cho ra một cách dễ dàng muối đồng tương đối tan ít trong cao su, như vậy ít độc và che khuất nguyên tố độc. Bù lại, các guanidine và thiuram không có khả năng này, nhưng có thể nói là chưa có một chứng cứ thực nghiệm trực tiếp nào.

Cùng chiều hướng, có một số chất hữu cơ có khả năng làm giảm nhẹ bớt hiệu quả độc rất rõ của đồng hay mangan, chắc là tạo ra chất phức hợp khá bền và tan ít trong cao su, những hợp chất này có thể gọi là “chất phức hợp”. Ta có thể kể:

- Disalicylal ethylene diamine, disalicylal propylene diamine: kháng đồng rất tốt, kháng oxygen yếu hoặc không;
- Dinaphthyl-p-phenylene diamine (DNPD): kháng đồng rất tốt, kháng oxygen khá tốt; diphenyl-p-phenylene diamine (DPPD): kháng đồng tốt, kháng oxygen rất tốt;
- Phenyl cyclohexyl-p-phenylene diamine: kháng đồng tốt, kháng oxygen tốt;
- N-(p-tolylsulfonyl)-N'-phenylene-p-phenylene diamine kháng đồng tốt, kháng oxygen tốt.

Về cao su tổng hợp, chúng không phải là không nhạy với kim loại hãm oxygen. Neal và Ottenhoff đã chứng minh cao su tổng hợp butadiene-styrolene lưu hóa bị hư hỏng bởi sự hiện diện của muối đồng hay mangan tan được trong cao su, nhưng so ra hiệu quả kém mạnh hơn trường hợp cao su thiên nhiên. Ta sẽ đề cập trong phần khác.

IV. Hiệu ứng ánh nắng và ozone:

Ánh nắng mặt trời và ozone O_3 có những hiệu ứng nào đó tới cao su và đặc biệt là cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp buta–diene–styrolene. Trong cả hai trường hợp, ta thấy các hiệu ứng chủ yếu giới hạn ở bề mặt, ít nhất ở giai đoạn hư hỏng đầu tiên.

Qua thực nghiệm, người ta nhận thấy tia mặt trời gây ra những hiện tượng oxy hóa phức tạp, tổng quát, thể hiện qua “sự chảy nhựa” lầy nhầy, kể đó hóa cứng tiếp bề mặt vật dụng cao su, cùng với sự xuất hiện một hệ thống đường răn nứt đặc biệt tựa như đồ sành cũ. Ozone từ thượng tầng khí quyển tác dụng một cách khác biệt, tác kích ở bề mặt cao su, như vậy các đường răn nứt song song với nhau và toàn bộ thẳng góc với phương bất buộc

Sự hư hỏng bởi ánh nắng đã được quan sát suốt một thời gian khá lâu, hiện tượng được chú ý ngay từ khi người ta quan sát sự chịu đựng của các vật dụng cao su tiêu dùng để ngoài ánh nắng, đây là trường hợp thông thường nhất. Việc khảo sát tác dụng của ozone thì muộn hơn, nhưng gần đây mới được phát triển khá phong phú.

Khảo sát toàn bộ cả hai loại hư hỏng có vẻ là chính đáng vì chúng xuất hiện thường cùng một lượt, nhưng không giống với cơ chế hư hỏng hóa học.

Nhiều nhà khoa học nghĩ rằng cả hai hiện tượng đều cùng một cơ chế hóa học; thực ra xác nhận hai sự việc đều giống hệt có vẻ phiêu lưu vì ta chưa hiểu được cơ chế căn bản.

Ta thừa nhận các nối đôi $C=C$ của phân tử cao su là những điểm nhạy trong những sự tác kích gây ra bởi ozone hay ánh nắng. Theo danh từ tổng quát, các phản ứng này có thể xem như là sự oxy hóa. Ở trường hợp ánh nắng, ta có thể thừa nhận ánh nắng gia tốc đơn thuần tiến trình oxy hóa bình thường, là tiến triển tương đối biết rõ cho trường hợp của cao su sống chớ không phải cao su lưu hóa. Một vài người nghĩ rằng ozone có thể xem

như là oxygen hoạt động sinh ra bởi ánh nắng hay bởi hiệu ứng Corona. Cũng như mọi tia sáng, ozone hiển nhiên chỉ tác dụng vào bề mặt cao su và ở điều kiện này khó mà biết được những biến đổi hóa học xảy ra ở một số lượng chất liệu cực nhỏ. Ở sự hư hỏng bởi nhiệt, ta có thể nhận xét dễ dàng hơn, như có thể biết được lượng oxygen gắn vào cao su trong lúc oxy hóa, vì phản ứng xảy ra toàn khối và các tính chất cơ lý biến đổi một cách tương đối chậm và liên tục, điều này không có ở trường hợp ánh nắng hay ozone.

IV.1. Tác dụng của ánh nắng mặt trời:

Ánh nắng tác dụng tới độ nhớt các dung dịch cao su sống rất rõ, thiếu oxygen nó gây sự khử đa phân hóa đáng kể. Nếu cao su chưa lưu hóa có chứa lưu huỳnh, ánh nắng mặt trời sẽ gây ra một hiện tượng tương tự sự lưu hóa bước đầu. Cả đến các chất amine hay cetone dưới tác dụng của ánh nắng đều có thể có một hiệu ứng lưu hóa.

Cao su sống thể đặc phơi dưới ánh nắng, tránh oxygen, ta sẽ thấy tỉ lệ cao su “gel” của nó tăng lên mạnh, tương ứng với sự lưu hóa nào đó. Hiện tượng tương tự xảy ra với vài bức xạ nào đó (tia Cobalt 60) khi không có mọi chất lưu hóa phổ thông hiện diện. Có oxygen hiện diện, trước tiên ánh nắng tác dụng theo cách khác, gây ra chảy nhựa nhầy dính rất thường, do chuỗi phân tử bị phân cắt; sau đó ta thấy có sự thành lập một vầng mỏng cứng và giòn ở mặt ngoài, phần lớn tạo bởi những chất tan trong acetone.

Trong trường hợp này, những chất kháng oxygen (kháng lão) phổ thông lại tác động đến tiến trình hư hỏng; đặc biệt ta có thể kể tới phenyl- β -naphthylamine được xem như là chất có hại.

Ngược lại, lưu huỳnh, benzidine hay dinitrophenol làm chậm sự hư hỏng cao su sống phơi dưới ánh nắng, nó có xu hướng tự hóa cứng hơn.

Sự hiện diện của peroxide trong cao su đã phơi ra ánh nắng có

thể thấy rõ được bằng cách đập lên cao su này một miếng phim ảnh, sau khi mở ra, miếng phim này đục mờ là do tác dụng của peroxide này (hiệu ứng Russell). Benzidine hay dinitrophenol thực tế triệt tiêu hiệu ứng Russell. Hiệu ứng này cũng được thấy sau khi phơi cao su sống ra ozone. Cao su lưu hóa cho ít hoặc không cho hiệu ứng Russell.

Về cao su lưu hóa, sự hỏng tùy thuộc nhiều vào cách thức phơi nắng:

- Không bắt buộc thuộc về vật lý.
- Bắt buộc theo sự nối lỏng có tính cách tuần hoàn.
- Bắt buộc không đổi.

Ở trường hợp thứ nhất, bề mặt bị hóa cứng chậm trong suốt thời gian chiếu sáng lâu dài vì có sự thành lập một lớp oxy cao su ở ngoài, kể đó xuất hiện một mạng đường rạn nứt chằng chịt. Ta có thể nhận thấy có sự tăng khối lượng rất nhẹ do oxygen gắn vào. Người ta thừa nhận với một miếng phim cao su lưu hóa sẽ có vận tốc oxy hóa phơi ra ánh nắng gấp 20 lần vận tốc oxy hóa mà ta nhận thấy ở bóng tối. J. Blake nghĩ bản chất oxy hóa này giống với bản chất oxy hóa mà ta nhận thấy ở một trắc nghiệm về độ lão được gia tốc bởi nhiệt, nếu vài chất kháng oxygen nào đó có hiệu quả bảo vệ chống ánh sáng, hiệu quả này sẽ không liên quan gì tới sự bảo vệ ở bóng tối. Những thực nghiệm của các nhà khoa học vẫn chưa công bố giúp ta kiểm chứng mối nghi ngờ về công hiệu của nhiều chất kháng oxygen này, đặc biệt là các amine thơm như phenyl naphthylamine, trong nhiều trường hợp không những không bảo vệ chống được ánh nắng, mà còn gia tốc tiến trình hư hỏng. Bù lại có những cuộc thử nghiệm chứng minh vài chất kháng oxygen họ phenol như 2,6-ditertbutyl-4-methyl phenol; 2,2'-dimethylene-(4-methyl (hay ethyl)-6-tertbutyl) phenol, có hoạt tính trong nhiều trường hợp, nhưng không có hiệu quả gây hại (độc) như chính phenyl- β -naphthylamine. Kỳ lạ hơn nữa là độ bền của vài chất phức hợp nickel

(kên) như dibutyl dithiocarbamate kên, ở điều kiện nào đó có hoạt tính kháng ánh nắng khá mạnh mà ta vẫn chưa hiểu được. Có thể là do có một tác dụng ngăn trở chuyên biệt tới cơ chế hóa học đặc biệt về oxy hóa, hơn là tác dụng màn ảnh thực hiện ở mặt mẫu thử bị chiếu. Giả thuyết cuối này có vài tính vững chắc bởi vì những chất nickel phức hợp tích cực, hình như có độ hấp thu mạnh tia tử ngoại. Trong mọi tình huống, các dẫn xuất kên này gây rối loạn sự lão nhiệt của cao su một cách trầm trọng và cần phối hợp chúng với các kháng oxygen phức hợp như phenyl cyclohexyl-p-phenylene diamine (thích hợp).

Mercaptobenzimidazolate kêm góp phần bổ túc đáng kể vào quá trình bảo vệ phối hợp kể trên.

Theo nhiều hướng khác người ta lưu ý tới sự phơi nắng, kể cả phơi ngắn ngày, tốc độ hỏng của một mẫu cao su tăng mạnh hơn là đặt vào bơm oxygen. Theo J. Blake, những loại lưu hóa với tỉ lệ phần trăm lưu huỳnh thấp nhưng hàm lượng chất gia tốc lưu hóa lại cao bao giờ cũng có sức chịu oxy hóa bởi nhiệt rất tốt, chịu ánh nắng cũng khá. Điều này còn phải tránh sự suy rộng, vì những cuộc thực nghiệm của các nhà khoa học công bố về sau đã chứng minh cao su thiên nhiên lưu hóa có được bởi tác dụng của chất disulfur tetraalcol thiuram mà không phải lưu huỳnh bị hỏng dưới ánh nắng nhanh hơn cao su lưu hóa với lưu huỳnh thường. Trong lúc kết quả lại đảo ngược trong những thử nghiệm ở bơm oxygen, thì cao su lưu hóa với chất nhóm thiuram rất cao hơn cao su lưu hóa với chất khác một cách rất rõ ràng.

Khả năng xuyên thấu vào cao su của những tia (bức xạ) hoạt động cũng tham dự vào. Như vậy, cao su có chứa khói đen carbon (carbon black) sẽ bị tác kích chậm nhiều hơn cao su tương ứng nhưng không có chứa khói đen.

Ta có thể thấy khói đen carbon chủ yếu tham gia vào và làm mờ tia sáng của chúng. Ánh sáng trắng mặc dù có khả năng phản

chiếu cao, cũng không bảo vệ cao su chống lại ánh sáng được vì độ mờ đục (opacity) thấp.

Với cao su đã phơi nắng, luân phiên thực hiện kéo dài rồi thả ra, các đường rạn nứt sẽ xuất hiện thẳng góc với phương kéo. Ở phương diện nào đó khó mà nói hiện tượng này chịu ảnh hưởng trực tiếp của ánh sáng hay ozone và không có qui tắc chính xác về chất bảo vệ làm chậm sự xuất hiện những đường rạn nứt này, nếu không những chất thuộc paraffin hay sáp (thông thường có hiệu quả bảo vệ vào trường hợp phơi tĩnh) đều vô hiệu ngay từ lúc có những biến dạng liên tục.

IV.2. Tác dụng của ozone:

Khi cao su phơi dưới áp suất khí quyển, ta sẽ thấy nó phát triển những đường rạn nứt khác biệt với sự chiếu sáng. Van Rossem đã chứng minh phơi ban đêm rất thuận lợi cho sự phát triển những đường rạn nứt có phương song song với nhau và ta gọi là đường rạn nứt ozone. Hàm lượng ozone của không khí thay đổi từ 0,5 đến 6 phần triệu. Lượng ozone này tùy thuộc vào tầm quan trọng của sự chiếu tia U.V. (tử ngoại) từ thượng tầng khí quyển, nơi sinh ra ozone. Sự hiện diện của một số chất trong không khí (oxy, anhydric sulfurous, sulfuric...) và bụi do từ sự hoạt động của công nghiệp nặng hình như có ảnh hưởng lớn trong sự tác kích của khí quyển vào cao su.

Sự phát triển những đường rạn nứt này có thể giải thích qua sự thành lập ozonide ở mặt cao su, chúng làm mất tính đàn hồi của cao su và tạo thành một phim mỏng cứng và giòn.

– Crabtree và Kemp đưa ra một kỹ thuật thử nghiệm có gia tốc giúp tiên liệu hàm lượng ozone của một cao su.

Họ sử dụng nguyên tắc đậm đặc hóa 25 phần triệu ozone để tái sinh những quá trình thuộc về khí quyển, làm việc với lượng cao hơn gấp 10 lần chẳng hạn, họ gia tốc mạnh tiến trình hỏng nhưng không làm thay đổi bản chất hiện tượng. Các hiệu ứng về

nhệt độ chông lên hiệu ứng ozone trong việc đưa ra tác nhân thuộc không khí, nhưng không thể định được đúng ảnh hưởng của yếu tố này, nếu không thì nhìn nhận là nó có chức năng không phải là không đáng kể. Ta thừa nhận cường độ rạn nứt ước chừng hơn gấp 10 lần khi nhiệt độ trung bình tăng lên 10°C.

Sự tác kích bởi ozone có thể trì hoãn một cách triệt để bằng cách dùng một hỗn hợp gồm paraffin vô định hình và lượng nhỏ paraffin vi tinh thể, toàn bộ hỗn hợp này sẽ di chuyển ra mặt ngoài cao su thành một vầng ngăn cách. Phương cách này có kết quả khá tốt cho cao su không bị biến dạng. Ở trường hợp ngược lại, sự tác kích còn rõ hơn nữa nếu ta không sử dụng paraffin.

Tuy nhiên, chức năng của paraffin hay các chất sáp không phải chỉ có bấy nhiêu, vì chúng còn có chức năng quan trọng khác là hỗ trợ sự chuyển động ra mặt ngoài của vài chất bảo vệ có tên gọi là “kháng ozone”⁽¹⁾.

Một trong những chất bảo vệ kháng ozone đề nghị đầu tiên là 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone. Gần đây Shaw đã cho thấy rõ chức năng của p-phenylene diamine-N,N' hoán đổi ở vị trí thứ hai như N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylene diamine được biết là công hiệu. Nhà khoa học này đã chứng minh tầm quan trọng của những yếu tố hòa tan, bay hơi và khả năng chuyển động của chất bảo vệ và đi tới kết luận: những chất kháng ozone tốt nhất là N,N'-dihexyl, heptyl, octyl hay nonyl-p-phenylenediamine được ưa chuộng hơn dioctyl.

Tuy những chất trên là những chất có tính kháng ozone khá tốt, nhưng gần như lại không có tác dụng “kháng ánh nắng”. Mặt khác, những chất này lại bị chuyển đổi thành màu nâu hay đỏ và gây lem bẩn ngay từ những giờ đầu bị chiếu nắng.

Sự hiện diện của paraffin cần thiết để những chất này hoạt

1. Theo ngôn ngữ Anh, gọi là “antioxidant” (kháng oxygen hóa), kể đó gọi là “antiozonant” ta dịch là “kháng ozone”.

động hữu hiệu tối đa; lượng dùng thích hợp để đạt hiệu quả bảo vệ tốt nhất là từ 2% đến 5% đối với cao su, tính tương hợp với các chất kháng oxygen thông thường đều rất tốt về mọi phương diện. Phải lưu ý kỹ đa số chất p-phenylene diamine đều là chất độc và gây bệnh ngoài da.

Các chất phức hợp nickel (kền) đã kể có độ bền không cao so với độ bền ozone của cao su thiên nhiên. Ở vài điều kiện nào đó, chúng tỏ ra có hiệu quả kháng ozone rõ rệt, tăng độ bền rất cao khi có N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine và paraffin hiện diện. J. Verbanc lưu ý tới hiệu quả của các dẫn xuất nickel hoạt động trong trường hợp cao su thiên nhiên; như đã nói, dibutyl-dithiocarbamate kền dùng duy nhất hoặc sử dụng với phenyl-β-naphthylamine khi nó góp phần làm hỏng cao su thiên nhiên chịu tác dụng nhiệt trong môi trường oxygen, hiệu quả này dẫn đến có thể kiềm hãm hay triệt tiêu được bằng cách sử dụng phối hợp các chất bảo vệ thích hợp và chọn một hệ thống lưu hóa thích nghi.

Cần nói thêm với mục đích tăng kiến thức: các loại cao su tổng hợp (trừ cao su tổng hợp butadiene-styrene), toàn bộ ít nhạy với ozone nhiều hơn cao su thiên nhiên và cao su butadiene-styrolene. Cao su butyl và neoprene chịu ozone đáng lưu ý tới; thời gian để xuất hiện rạn nứt đầu tiên lâu gấp 10 đến 100 lần so với cao su thường. Hypalon cũng có sức chịu ozone rất tốt. Nhưng perbunan thì ở giữa độ bền của neoprene và copolymer butadiene-styrene.

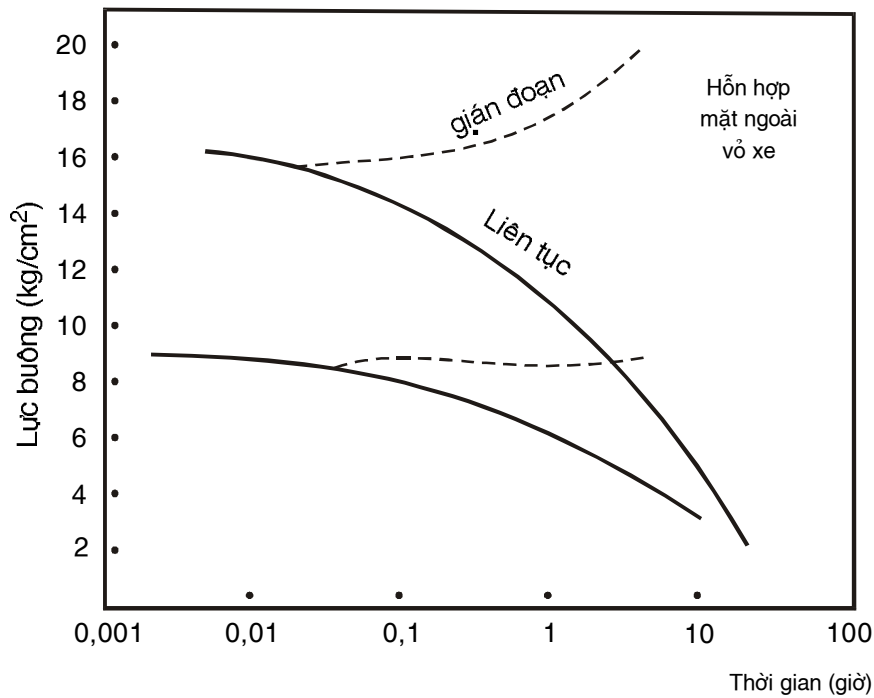
V. Cơ chế biến đổi lý tính của cao su lưu hóa (cao su thiên nhiên + cao su tổng hợp)

Sự biến đổi các lý tính của cao su lưu hóa (cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp) bởi sự oxy hóa có thể qui vào phản ứng phân cắt chuỗi hay cầu liên phân tử, nhưng các phản ứng phụ cũng có thể tham dự vào và gây ra lập cầu hay kết vòng.

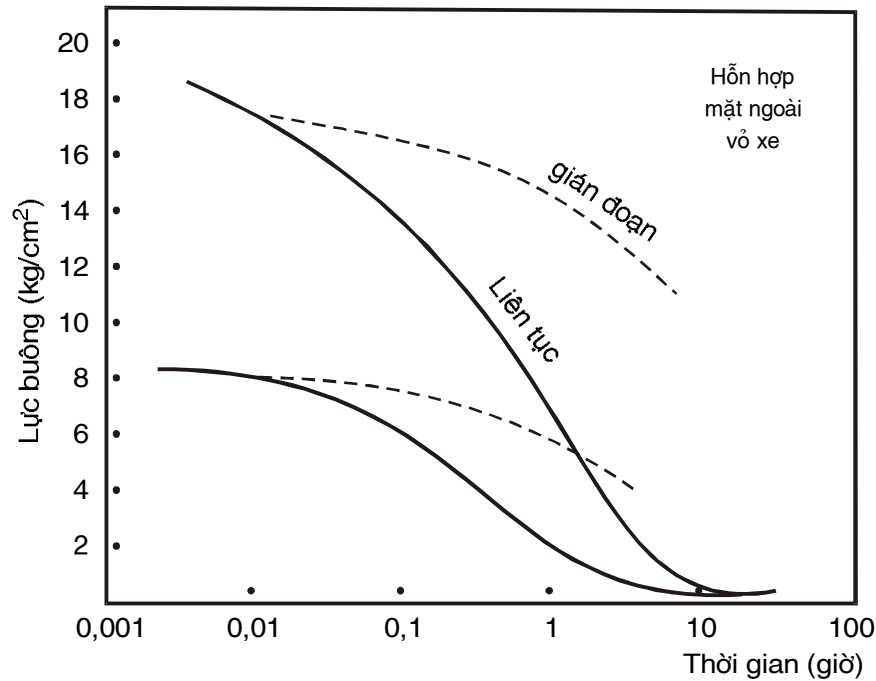
So sánh cao su thiên nhiên và cao su copolymer butadiene–styrolene có lợi ích đặc biệt, cả hai loại cao su này có độ bền thường là khác biệt nhau.

Trong trường hợp của cao su butadiene–styrolene (GRS hay SBR), người ta thấy có sự tăng “module” lên trong quá trình nhiệt lão, đưa tới khái niệm có phản ứng phụ lập cầu nối trong đó, trong lúc cao su thiên nhiên ngược lại thấy bị giảm “module” khi hậu lưu hóa đã ngưng lại.

Các nghiên cứu buông liên tục và gián đoạn các hỗn hợp cao su bị kéo dãn, được Tobolsky thực hiện, cho thấy những sự khác biệt giữa hai loại cao su này như hình VII.3 và VII.4 sau đây:



Hình VII. 3: Sự buông ra liên tục và gián đoạn các hỗn hợp cao su SBR bị dãn ở độ dãn dài 50%, 130°C



Hình VII. 4: Sự buông ra liên tục và gián đoạn các hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên bị dẫn ở độ dẫn dài 50%, 130°C.

Khi một mẫu cao su đặt ở một nhiệt độ vào khoảng 100°C được kéo dài rồi giữ không đổi, ta sẽ cảm thấy có sự giảm bớt sức căng dần dần. Hiện tượng này cho thấy rõ có sự phân cắt xuất hiện ở mạng phân tử do sự oxy hóa. Trong khi đó, sự lập cầu có thể là kết quả của những phản ứng phụ xảy ra ở những phần mạng lưới đã bị nới lỏng và chúng không thể qui vào sự tăng sức căng nữa ở thí nghiệm do ta thực hiện buông ra liên tục. Trái lại, nếu ta thực hiện buông ra gián đoạn, các phản ứng phụ lập cầu này sẽ tham dự vào sức căng và kết quả xét thấy là tổng số hiệu quả phân cắt và lập cầu.

Trong trường hợp cao su thiên nhiên, sự hạ thấp sức căng đều xảy ra cho cả hai loại buông ra, nhưng thí nghiệm đo liên tục cho thấy sự giảm sức căng xảy ra nhanh hơn thí nghiệm đo buông ra gián đoạn. Hiện tượng chứng tỏ: dù phản ứng phân cắt chuỗi

chiếm ưu thế, thì cũng có các phản ứng lập cầu xảy ra trong sự oxy hóa cao su.

Trường hợp của SBR, hiện tượng lại khác và tầm quan trọng của phản ứng lập cầu rõ rệt hơn; việc này hiển nhiên rất phù hợp với việc biết rõ là cao su SBR lưu hóa bị hóa cứng bởi sự hồng nhiệt có oxygen hiện diện. Shelton và Winn kết luận những sự khác biệt về sự lão hóa giữa cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp butadiene–styrolene phản ánh sự tương hợp tốc độ cho cả hai phản ứng cạnh tranh hơn là những sự khác biệt về cơ chế hồng.

Copolymer butadiene–styrolene (GRS) được ổn định là nhờ 1,25% đến 1,50% chất bảo vệ cho vào trong quá trình chế biến. Những chất thường dùng nhất là phenyl– β –naphthylamine, chất phản ứng diphenylaminecetone, heptyl diphenylamine, nhưng hiện nay ta cũng thấy các chất bảo vệ không gây lem bẩn như triphenylphosphite, ditertbutyl hydroquinone, các alkyl phenol và dẫn xuất sulfur của chúng và chất phản ứng cresol–styrolene. Chất độn căn bản là lignine (mộc tổ) chưa bị oxy hóa cũng đã được đề nghị và hình như ảnh hưởng lên GRS (SBR) độ chịu lão tốt.

Những chất này có tác dụng trong lúc chế tạo GRS (hay SBR) thô, bảo vệ trong khi sấy khô, đảm bảo cho sự bảo quản trạng thái sống của nó, chúng còn tham dự rất hữu hiệu sau khi lưu hóa. Tuy nhiên, Winn và Shelton chứng minh chất bảo vệ cho cao su sống tốt nhất không phải là chất bảo vệ tốt nhất cho cao su lưu hóa, tương tự như trường hợp của cao su thiên nhiên. Cùng một lượng dùng 2% phenyl– β –naphthylamine bảo vệ GRS tốt hơn 2,2,4–trimethyl–6–phenyl–1,2–dihydroquinone, nhưng để bảo vệ kháng lão cho GRS lưu hóa, sự nghịch đảo lại xảy ra.

Các polychloroprene (neoprene) trái ngược với cao su thiên nhiên, bền khi nhiệt và oxy hóa tác kích; có xu hướng tăng “module” lên và mất tính quan hệ hỗ tương về sự dẫn dài ban đầu; trong lúc cao su thiên nhiên bị mất module và trở nên nhầy dính bởi nhiệt oxy hóa.

Neoprene hóa cứng còn hơn cả GRS, nhưng nhiệt tác dụng tới neoprene lại kém nhiều hơn nhiệt tác dụng tới GRS.

Neal, Bimmerman và Vincent cho biết phải đợi tới một thời gian là 40 ngày ở bơm oxygen 70°C có áp lực vào khoảng 20kg/cm² mới giảm được 50% trị số sức chịu kéo đứt ban đầu của neoprene đã lưu hóa. Kowalski thấy phải lưu giữ ở bơm oxygen 70°C dưới áp lực 20kg/cm² là một năm mới phá hủy được hoàn toàn tính chất cơ lý của một neoprene có chứa 1% phenyl-β-naphthylamine (PBNA). Chắc chắn để có kết quả cải thiện kháng oxygen cho neoprene, ta nên sử dụng 2% PBNA hay tốt hơn là 2% p-(p-tolylsulfonamido) diphenylamine là chất được biết kháng oxygen cho neoprene tốt nhất.

Dibutyl dithiocarbamate kền (Ni) cũng được đề nghị sử dụng để tăng sức chịu nhiệt cho neoprene. Tuy nhiên ở khoảng từ 100°C đến 104°C, chất này không có hy vọng có hiệu quả kháng oxygen.

Giống như cao su thiên nhiên, Neoprene khi lưu hóa với disulfur tétraalcoyl thiuram (không có lưu huỳnh) cho tính chịu nhiệt cao hơn khi lưu hóa với lưu huỳnh có sử dụng chất gia tốc lưu hóa diphenylguanidine (DPG).

Cao su tổng hợp butadiene-acrylonitrile (perbunans ta thường gọi là cao su tổng hợp Nitrile) có sức chịu nhiệt tốt hơn cao su butadiene-styrene. Như cao su thiên nhiên, cao su Nitrile nên lưu hóa với một ít lưu huỳnh hay không có lưu huỳnh để cho kết quả tốt hơn. Thực ra, cao su Nitrile rất nhạy với oxygen, nhưng chúng lại dễ được bảo vệ hơn cao su thiên nhiên hay GRS (SBR) là lượng dùng 1% đến 3% PBNA sinh ra những hiệu quả bảo vệ kháng oxygen rất mạnh.

Cao su tổng hợp isobutylene-isoprene (hay cao su butyl) là cao su có độ chưa bão hòa thấp, cho sản phẩm lưu hóa chịu những hiệu quả về oxy hóa nóng một cách nổi bật. So sánh tốc độ hấp thụ oxygen ở 130°C của các loại cao su khác nhau dưới dạng sản

phẩm lưu hóa “thuần túy cao su”, người ta đưa ra bảng phân hạng sau đây theo độ oxy hóa tăng dần: cao su polysilicon, poly ester, cao su butyl, thiokol, GRS, neoprene và cao su thiên nhiên; sự so sánh suy từ thực nghiệm của Mesrobian và Tobolsky có thể không vững. Cao su tổng hợp và đặc biệt là GRS (SBR) theo sự chế biến của chúng, đều được kháng mạnh mẽ bởi chất “kháng oxygen” thích hợp và rất hiệu nghiệm, mà tác dụng biểu hiện rõ rệt ở sản phẩm lưu hóa; trong lúc cao su thiên nhiên trước khi biến đổi thành tờ xông khói có thể tiếp nhận chất kháng tổng hợp, đối kháng lại chất kháng oxygen thiên nhiên mà hiệu quả sau khi lưu hóa là rất kém.

Cao su butyl (hay butyl cao su) chịu sự oxy hóa mạnh ở nhiệt độ tương đối cao, thường thường bị mềm ra. Ngược lại, với GRS, perbunans và neoprene thì hóa cứng còn cao su thiên nhiên trước tiên bị mềm ra và tiếp đó thì hóa cứng. Mesrobian và Tobolsky qui những hiện tượng này vào sự cạnh tranh giữa phản ứng phân cắt chuỗi và phản ứng lập cầu. Phản ứng lập cầu liên phân tử đi tới hóa cứng cao su, ngược lại phản ứng phân cắt đi tới làm mềm. Giải thích hiện tượng của cao su butyl là cao su tổng hợp có một số rất nhỏ nối đôi sẵn có, kém khả năng trong việc lập cầu bổ sung trong quá trình oxy hóa, mà do nhiều methyl gần bên tán trợ sự phân cắt chuỗi, nhưng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao. Còn nhiều cơ chế đã được các nhà khoa học khác đưa ra nhưng ta không thể kể hết được.

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 đóng 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 gấp 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).

- Tôn 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 trừ 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

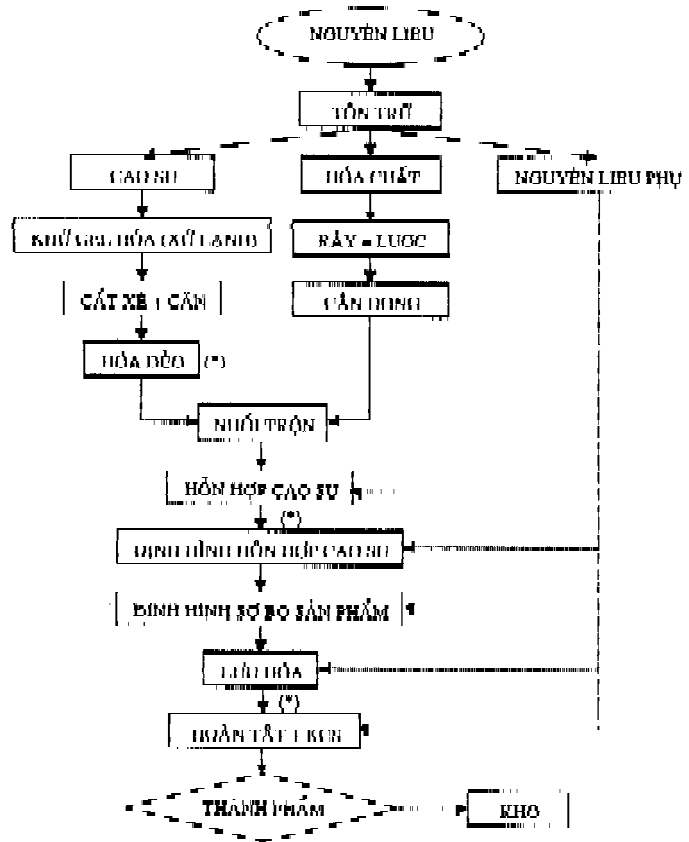
1. Cao su tờ xông khói phẩm hạng 1:	100
2. CaCO_3 nội địa đã rây:	25%
3. Bột đất trắng mịn (lô 2):	15%
4. Oxy kẽm ngoại (Nhật số 3):	10%
5. Acid stearic dạng hạt (Nhật):	2%
6. Lưu huỳnh:	1,5%
7. Accelerator M (Nhật):	1%
8. Accelerator D (Nhật):	0,7%
9. Màu đỏ hữu cơ chịu nhiệt:	0,4%
10. Antioxidant PBN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

Công thức xưởng tiến hành đã nêu.

CHƯƠNG IX

QUI TRÌNH CHẾ BIẾN TỔNG QUÁT SẢN PHẨM CƠ BẢN LÀ CAO SU

Quy trình chế biến sản phẩm được tóm tắt qua lược đồ sau đây:



(*) : Khẩn làm nguội nhanh (nếu có)

Tùy theo loại sản phẩm, nguyên liệu phụ (chỉ sợi, cước thép, xăng, xà bông hay bột talc v.v...) tham gia ít nhiều trong các khâu của quy trình, nói chung, chế biến sản phẩm gồm các giai đoạn chính:

– Biến đổi vật lý cao su sống để có thể hòa trộn hóa chất cần thiết gọi là giai đoạn hóa dẻo cao su.

– Giai đoạn nhồi trộn các hóa chất vào cao su đã hóa dẻo cho ra hỗn hợp cao su.

– Giai đoạn định hình hỗn hợp cao su (tờ cán, tráng diện liên tục đùn ép, dung dịch), và định hình sản phẩm sơ bộ (cắt, ráp, dán, ván, nôi...)

– Giai đoạn lưu hóa.

Không kể giai đoạn khử gel hóa (đông cứng cao su) mà chỉ áp dụng ở các nước có khí hậu lạnh, từ nguyên liệu ban đầu chế biến ra mặt hàng cao su tiêu dùng gồm các giai đoạn:

A. TỒN TRỮ NGUYÊN LIỆU VẬT TƯ

Các điều kiện vật lý như sự thoáng khí, sạch sẽ, nhiệt độ, ánh sáng, ẩm độ, thời gian tồn trữ v.v... trong bảo quản nguyên liệu vật tư ở kho bãi có tầm mức quan trọng ảnh hưởng đến qui trình sản xuất và chất lượng thành phẩm.

Cần bố trí phân cách giữa cao su – hóa chất – nguyên liệu phụ “nhóm chất lưu hóa – nhóm chất khác”, “các loại phẩm màu”, “chất dễ cháy” v.v... nhằm mục đích phòng cháy, chữa cháy và tránh sự ảnh hưởng do nhiễm bởi một số lớn hóa chất ngành cao su. Các hóa chất này thường có hiệu quả tác dụng rất lớn dù chỉ với một lượng nhỏ.

B. CẮT XẺ CAO SU

Cao su thiên nhiên thường được tồn trữ dưới dạng của một kiện hàng lớn, cần được xẻ thành bánh hay mảnh nhỏ từ 5 – 15kg mới cho vào máy nhồi cán được. Giai đoạn này bao gồm cân cao

su với trọng lượng đúng theo công thức xướng.

Theo phương pháp công nghiệp, công việc được thực hiện bằng máy móc, xẻ một kiện cao su 6mảnh hay 8 mảnh, với kiểu bố trí dao xẻ ngang hay dọc. Theo phương pháp thủ công nghiệp, phương tiện là dao hay cưa bản, dùng nước như là chất trơn để cắt xẻ.

Như vậy, ở giai đoạn này, cần lưu ý trọng lượng cao su đã xẻ, chất lượng thực tế bao gồm kiểm tra, xử lý tình trạng cao su ngâm nước.

C. HÓA DẸO CAO SU

Là quá trình xử lý biến đổi cao su thô rất dai thành một thể dẻo mềm để có thể nhồi trộn các hóa chất cần thiết ở các công đoạn sau. Xử lý này có thể thực hiện qua 4 tác dụng: oxy hóa tự nhiên, nhiệt, hóa, cơ. Nguyên liệu phụ có thể tham dự vào khâu này là bột talc để chống dính.

1. Những tác dụng hóa dẻo

1.1. Hóa dẻo bởi sự oxy hóa tự nhiên:

Cao su thiên nhiên là một polymer isoprene (C_5H_8)_n, có độ chưa no cao, dễ bị oxy hóa. Oxygen khí trời tác động lên và phân cắt chuỗi dài phân tử dài hydrocarbon cao su, gây giảm phân tử khối do đó tạo ra hiện tượng hóa dẻo cao su, như vậy sự hóa dẻo cao su cơ bản là do oxy hóa tự nhiên và xảy ra nhanh hơn nữa khi có hiện diện của nhiệt nóng, chất xúc tác gia tốc oxy hóa hay tác dụng nhồi cán nghiền đứt phân tử.

1.2. Nhiệt hóa dẻo

Tổng quát được thực hiện ở phòng nóng hay lò nóng 150 – 200°C dưới tác dụng áp suất khí trời bình thường và thời gian gia nhiệt khoảng 24 giờ.

Với sản xuất qui mô lớn, có thể thiết kế lò hóa dẻo liên tục, thực hiện dây chuyền với lưu lượng nhiều tấn/giờ qua băng tải ở hầm dài. Cần biết, phương pháp nhiệt hóa dẻo mới hiện nay (xuất

phát từ phương pháp xử lý cao su tổng hợp) là cho cao su chịu tác dụng bởi hơi nước bão hòa với áp lực cao trong một thời gian rất ngắn. Kết quả đạt rất nhanh nhưng đòi hỏi có nồi áp lực (autoclave) với sức chứa lớn, chịu được áp suất khoảng 40kg/cm² (250°C).

1.3. Hóa dẻo hóa học

Tổng quát nhờ một hóa chất gọi là “chất hóa dẻo pepti” (xem chương chất hóa dẻo) tác dụng đáng kể khi gia nhiệt khoảng 80 – 100°C, cao su hóa dẻo cực nhanh. Ta lưu ý phân biệt với chất hóa dẻo thông thường (plastifiant) tác dụng kém hơn nhiều và có ảnh hưởng lớn tới chất lượng thành phẩm.

1.4. Hóa dẻo cơ học

Phương pháp phổ biến hóa dẻo cao su bằng máy móc thường là máy nhồi 2 trục, loại hở hay kín hoặc ở máy đặc biệt gọi là máy hóa dẻo Gordon.

Cho cao su khô qua lại, cán ép giữa hai trục máy, sau một thời gian tùy theo điều kiện làm việc, nó sẽ biến đổi trạng thái từ thể cứng dai dần dần trở nên mềm dẻo. Sự hóa dẻo theo cách này còn được gọi là “sơ luyện”. Tổng quát, độ dẻo mềm ảnh hưởng bởi:

a/ Thời gian nhồi cán: càng nhồi cán lâu bao nhiêu, cao su càng mềm dẻo bấy nhiêu.

b/ Điều kiện cơ lý của máy: năng suất, công suất, sức cán ép, nhiệt độ. Thực tế, cao su càng trải rộng thì diện tích càng tiếp xúc với nhiều không khí trời, sự nén ép cọ xát phát sinh nhiệt v.v... Toàn bộ cải thiện độ dẻo mềm cao su.

Ta có thể nghĩ nhiệt độ càng cao, sự hóa dẻo càng có hiệu quả. Nhưng vào năm 1938, Busse và Cunningham chứng minh cao su nhồi ở nhiệt độ thay đổi giữa 70°C và 170°C cùng một thời gian nhất định, độ dẻo sau cùng không phải là hàm số đồng biến theo nhiệt độ: nhiệt độ tăng, tốc độ hóa dẻo trước hết sẽ giảm xuống cực tiểu ở 120°C, sau đó tốc độ hóa dẻo lại tăng nhanh. Từ vị trí cực tiểu này, ngày nay ta phân biệt sự hóa dẻo cơ học “nguội” và

“nóng”. Trong hóa dẻo cơ học nguội hay nhồi cán nguội, nhiệt độ khoảng 60 – 70°C, công suất ở mức tối thiểu, do đó người ta thích hóa dẻo cao su ở nhiệt độ này cho máy nhồi hở. (Vừa tránh hiện tượng “chết trên máy” cho hỗn hợp có dùng chất xúc tiến cực nhanh và giúp công nhân đứng máy dễ thao tác, khi đến giai đoạn hỗn luyện).

c/ Thao tác của người đứng máy: chủ yếu cần làm cho công việc hóa dẻo tiến triển đều đặn, không trì trệ, độ dẻo mềm đồng nhất, đảm bảo cao su chui qua giữa hai trục toàn bộ và thu lượm vụn bắn ra v.v...

d/ Oxygen khí trời: các cuộc thử nghiệm nhồi cán cao su trong môi trường khí trơ (không có oxygen) sự hóa dẻo hầu như không xảy ra. Do đó, oxygen là yếu tố cần thiết cho sự hóa dẻo. Trên thực tế là yếu tố không đổi.

Máy nhồi hở 2 trục (còn được gọi là máy cán luyện) cấu tạo chủ yếu gồm 2 trục nhẵn (ở Việt Nam thông thường ϕ trục = 1/2 chiều dài làm việc của trục). ϕ 200 – 500mm (loại nhỏ). ϕ 500 – 800mm (loại lớn), dài 400 – 1200mm (loại nhỏ) hay 1.500 – 2.000mm (lớn) bằng gang cứng hay thép đặc biệt, nằm ngang, trên khung bằng gang hay thép đúc, qua các paliers. Đôi paliers ở trục sau cố định, đôi trước di động có mục đích thay đổi được khoảng hở giữa hai trục. Cả hai trục đều rỗng ruột, chứa nước dẫn để giải nhiệt làm sao có thể duy trì nhiệt độ khoảng 60 – 70°C. Quay tròn qua bộ truyền lực và tốc độ thường là khác nhau: trục trước từ 15 – 25 vòng/phút, trục sau nhanh hơn, tỷ lệ sai kém 1 – 1,5%. Động cơ điện 20 – 25CV (máy nhỏ) hay 50 – 150CV (máy lớn), đôi khi thay thế bởi động cơ nổ ở những nơi sản xuất không có điện.

Máy nhồi kín cấu tạo chủ yếu gồm hai trục có đường kẻ xoắn nằm trong một buồng kín, phía trên hai trục là 1 piston đẩy ép cao su vào, vận tốc quay của hai trục từ 20–60 vòng/phút, công suất động cơ điện từ 200CV (kiểu cũ máy Banbury) đến 1.500CV

(kiểu mới) cùng với cấu trúc kiên cố, sự hóa dẻo cao su rất nhanh đạt trong vài phút, hiệu quả nhiệt dẻo xảy ra trên 110°C , phổ biến hiện nay là $150 - 180^{\circ}\text{C}$ tức là nhồi “nóng”, đây là điểm khác biệt với máy nhồi hờ. Kết quả độ mềm dẻo cao su đạt đồng nhất, đồng bộ và yếu tố nhân lực xem như không tham dự vào.

Máy hóa dẻo cao su Gordon là một kiểu máy ép đùn (boudineuse), to lớn hoạt động hóa dẻo ở nhiệt độ 160°C , năng suất liên tục hay lưu lượng đạt hàng tấn/giờ, động cơ điện từ trăm CV trở lên.

II. Lưu ý cần thiết

– Sự hóa dẻo mềm cao su ở nhồi nóng (120°C trở lên) được giải thích qua sự phân cắt nhiệt chuỗi đại phân tử hydrocacbon cao su, bởi phản ứng “tự oxy hóa”. Ở nhồi cán nguội (120°C trở xuống) được giải thích qua cơ chế nghiền cắt phân tử cao su tạo ra các “gốc” tự do; không có oxygen hay một chất nhận gốc khác, các gốc tự hợp với nhau không gây biến đổi phân tử khối, ngược lại, có oxygen hay chất nhận gốc, nó sẽ tự gắn vào gốc tự do, xảy ra phản ứng gốc tận cùng, tạo ra đoạn phân tử ngắn: đó là sự hóa dẻo. Cơ chế này có giá trị kể cả cho loại cao su tổng hợp có độ chưa no cao.

– Ngành cao su chế biến nước ta áp dụng hóa dẻo theo phương pháp cơ học, thường gọi là sơ luyện, với máy nhồi hờ hai trục. Ta biết sự hóa dẻo cao su xảy ra là do sự oxy hóa (sự oxy hóa cũng là nguyên nhân của sự lão hóa cao su sống hay cao su lưu hóa). Như vậy, các loại cao su thứ phẩm của đồn điền: mủ dây, mủ chén, mủ đất v.v... chúng đã trải qua một thời gian oxy lâu dài ở đồn điền (nông trường) cao su và qua qui trình sơ chế thành crêpe nâu, crêpe đen sự oxy hóa xảy ra tiếp tục, do đó sẽ mềm dẻo hơn các loại cao su sơ chế từ latex và tất cả các loại cao su càng tồn trữ lâu dài càng mềm dẻo hơn. Trong chế biến sản phẩm tiêu dùng, khi thay thế phẩm loại cao su cần lưu ý tới độ dẻo mềm lúc sử dụng của nó để chỉnh qui trình và thời gian hoàn tất hóa dẻo

hoặc thông qua giai đoạn hóa dẻo. Áp dụng phương pháp này rất khó đảm bảo an toàn lao động ở máy cán luyện hồ.

D. CÂN ĐONG

Khâu cân đong rất quan trọng, nó ảnh hưởng đến quy trình chế biến và chất lượng sản phẩm. Người cân đong làm việc cần có 3 yếu tố: thứ tự – chính xác – có phương pháp; và lưu ý những điểm:

- 1.** Kiểm tra và bố trí có khoa học các dụng cụ, phương tiện cân đong.
- 2.** Nghiêm chỉnh chấp hành những qui định ghi ở công thức xưởng: loại, qui cách, phẩm chất, số lượng nguyên liệu hóa chất, nhóm hòa trộn chung v.v...
- 3.** Cân đong từng chất một và theo từng công thức một.
- 4.** Tôn trọng các điều lệ bảo hộ lao động và phòng cháy chữa cháy.
- 5.** Không quên trừ bì, vật chứa và dùng đúng loại vật chứa.
- 6.** Kiểm tra toàn bộ nguyên liệu sau khi cân đong.

Nơi cân đong thật khô ráo, sạch sẽ, ngăn nắp. Nguyên liệu hóa chất được đánh dấu và ghi nhãn hiệu (ký hiệu nếu có) nhất định. Dụng cụ và phương tiện cân đong cần có: các loại cân lớn nhỏ, các loại vật chứa: thau, chậu (phân biệt loại chứa phẩm màu đen với phẩm màu khác) xuong, muống, dao v.v... Đối với chất lỏng sánh, sền sệt cần có hệ thống hâm nóng và dụng cụ cân đong chuyên biệt.

Cần lập mối quan hệ mật thiết giữa phòng kỹ thuật – phòng thí nghiệm – xưởng – khâu cân đong.

E. NHỒI TRỘN

Là sự trộn lẫn cơ học các hóa chất cần thiết vào cao su đã hóa dẻo thành một hỗn hợp, ta thường gọi là hỗn luyện.

1. Nguyên tắc chung

Vấn đề đặt ra trong công đoạn hỗn luyện là cho chất nào hay nhóm chất nào vô đầu kỳ? Lưu huỳnh, chất gia tốc lưu hóa cho vô đầu kỳ hay cuối kỳ? v.v...

Nguyên tắc chung là giữ hỗn hợp cao su:

1. Không bị lưu hóa sớm vào lúc hỗn luyện.
2. Tổng thể tích hay trọng lượng phù hợp với năng suất máy hay tìm cách đạt được năng suất tối hảo.
3. Có độ hòa tan và khuếch tán tốt, đồng nhất, đồng bộ.
4. Độ dẻo hỗn hợp đồng bộ.

Nét chung, ta lưu ý đến độ dẻo mềm cao su, tác dụng ảnh hưởng giữa các hóa chất với nhau và giữa hóa chất với cao su, có hoặc không dùng chất trì hoãn lưu hóa, tình trạng máy móc, nhiệt độ trục máy v.v... từ đó giải quyết vấn đề đặt ra.

Ta có thể lấy thí dụ nhồi trộn hỗn hợp cao su sản xuất túi chườm lạnh có công thức như chương VIII và lập qui trình như phiếu đã lập. Khi đó ta lập luận: không có chất trì hoãn lưu hóa; độ dẻo mềm cao su sơ luyện 35 độ mooney, giữ nhiệt độ trục máy không quá 80°C. Nhồi đầu kỳ hỗn luyện: ZnO + acid stearic + MBT + DPG + anti-O₂ + phẩm màu, bởi ZnO và phẩm màu là các chất khó khuếch tán trong cao su, acid stearic có thêm hiệu quả dễ dàng khuếch tán; MBT + DPG, anti-O₂, phẩm màu là những chất dùng lượng nhỏ nhưng hiệu quả lớn cần nhồi trước cho đều, MBT + DPG không có lưu huỳnh tự do trong sản phẩm nguyên thủy hay lưu huỳnh nhồi chung, sẽ không gây ra lưu hóa cao su. Sau đầu kỳ độ dẻo hỗn hợp đo được 30 độ mooney (mềm hơn). Giữa kỳ cho vào bột đất + CaCO₃ là chất dùng lượng lớn nhưng kết quả cũng quan trọng. Độ dẻo đo được 25 độ mooney. Cuối kỳ là vô lưu huỳnh, nhưng đây là chất chủ yếu trong thành phần hỗn hợp + lượng dùng thấp; nếu cho vào cuối kỳ, độ khuếch tán trong hỗn hợp sẽ không tốt, nhồi lâu quá thì S + MBT + DPG phụ trợ là ZnO + acid stearic sẽ tác dụng gây lưu hóa một phần nhỏ

trên máy hoặc tăng độ dẻo mềm của hỗn hợp. Vậy quyết định cho S vào cuối kỳ hỗn luyện đã ở sẵn dạng hỗn hợp chủ: 100-S (gồm cao su: 100phần; S: 100 phần; acid stearic: 2 phần) tức là dạng S đã khuếch tán sẵn trong cao su. Trong quy trình, thực hiện các cách thức giúp tăng độ khuếch tán các hóa chất trong cao su được tốt: ép mỏng, cắt luân tay, rắc đều...

II. Điều kiện nhồi trộn

II.1. Điều kiện cơ lý của máy:

Công tác nhồi trộn hay hỗn luyện được thực hiện ở máy nhồi 2 trục loại hở hoặc kín như ở hóa dẻo cơ học (sơ luyện), máy nhồi hở cải tiến có thêm trục thứ 3 mang đường soi, nằm ở trên, giữa hai trục chính (máy nhồi Shaw) hay máy đùn ép đặc biệt tạo sự nhồi trộn được liên tục.

a. Công suất:

Máy nhồi cán tiêu thụ rất nhiều năng lượng và không đều trong quá trình nhồi trộn. Công suất hay điện năng tiêu thụ mạnh nhất vào lúc nhồi cao su, tiếp đó giảm dần, mỗi lần vô một chất nào lại tăng lên một lúc ngắn rồi giảm trở lại. Như vậy, công suất động cơ điện cần phải cao hơn kỳ tiêu thụ mạnh nhất mới có thể kéo nổi. Trong trường hợp xưởng có nhiều máy nhồi hoạt động hay các máy có chung một động cơ điện, ta tránh sự trùng hợp về hoạt động đồng thời công suất tiêu thụ mạnh nhất.

b. Sức ép:

Sức ép phát sinh giữa hai trục máy vào lúc hỗn luyện rất lớn, nó cũng thay đổi như ở công suất và sinh ra chấn động rất mạnh vào lúc nạp cao su vào. Như vậy, toàn bộ máy cực khỏe, chọn chất trơn (mỡ dầu) chịu nhiệt và chịu sức ép tốt.

Với máy nhồi trục dài 2.100mm, người ta tính sức ép sau 1 phút rưỡi nhồi hỗn hợp cao su vỏ xe (lốp) là 1 tấn/cm² hay 120 tấn cho toàn máy.

Như vậy, công suất và sức ép ảnh hưởng rất lớn tới năng suất nhồi trộn hỗn hợp. Mọi sự cố, khựng máy, gãy trục khi không có vật lạ, máy mới hoặc hư hỏng nhanh đều do tổng thể tích cao su hay hỗn hợp vượt quá mức chịu đựng.

c. Nhiệt độ:

Đối với máy nhồi hở 2 trục, nhiệt độ trục máy giữ tốt nhất là 60 – 70°C bởi công suất tiêu thụ thấp – người đứng máy dễ làm việc (nóng quá phỏng tay) – khó xảy ra lưu hóa sớm, khi hỗn hợp có lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa.

Đối với máy nhồi kín, nhiệt độ trục máy từ 150 – 180°C, nhưng trường hợp nhồi lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa, nhiệt độ cần thiết là 60 – 70°C.

Tất cả các loại máy nhồi đều cần có trục rỗng để dẫn nước giải nhiệt, đôi khi sử dụng nước lạnh 5 – 7°C để giải nhiệt nhanh hoặc có khi giải quyết đột xuất tắt máy đắp bao vải ướt hay tắm trục máy nếu thuận tiện (tiểu thủ công nghiệp ở Việt Nam).

II.2. Điều kiện về nhân lực:

Cũng như ở hóa dẻo cơ học, thao tác của người đứng máy rất quan trọng. Với con dao đặc biệt, cắt rạch, đảo trộn, vận dụng sao cho hỗn hợp đồng đều và để hóa chất khuếch tán trong cao su tốt. Khả năng bậc nghề càng cao thao tác càng nhẹ nhàng, hỗn hợp ít hao phí, đạt chất lượng trong thời gian nhanh nhất và giải quyết được mọi sự cố có thể xảy ra. Dù sao đi nữa, để các đợt hỗn luyện khác nhau được đồng bộ, cũng như trong sự đổi ca, người kỹ thuật cũng cần phải lập qui trình nhồi trộn, bao gồm các thao tác chủ yếu theo thời gian ấn định phù hợp bậc tay nghề chung.

Ngành chế biến cao su nước ta hầu như chỉ sử dụng máy nhồi hở hai trục. Đây là công việc khó nhọc do tiếp xúc nhiệt, độc hại và nguy hiểm: hỗn hợp phát nóng, các hóa chất dạng bột có khuynh hướng bốc bụi, bàn tay dễ bị cuốn nghiền giữa hai trục máy. Cần trang bị và áp dụng biện pháp bảo hộ lao động, cắt móng

tay, áo tay ngắn, v.v... lắp đặt hệ thống hút bụi, thiết kế chế tạo dao cắt gián tiếp, không sử dụng hóa chất độc, nhất là litharge (oxy chì) v.v...

F. ĐỊNH HÌNH

I. Định hình hỗn hợp cao su

– Tờ cán: là công việc định hình thực hiện ở máy cán. Hỗn hợp cao su đã được chế tạo cán ra thành một tờ dài, có độ dày mong muốn, đồng nhất và không đổi.

Máy cán tổng quát gồm loại 4 trục và loại 3 trục. Loại 3 trục nhãn, nằm dọc, thẳng góc với mặt đất, song song với nhau. Trục giữa cố định, 2 trục còn lại di động được để chỉnh khoảng hở các trục hay độ dày hỗn hợp. Chiều quay tròn của trục trên và dưới giống nhau, nghịch chiều với trục cố định.

Để tờ hỗn hợp cán ra có độ dày đều nhau suốt chiều ngang của tờ và không đổi, máy cán cần có hai yếu tố chính: các trục máy phải song song và điều chỉnh được nhiệt độ.

Đối với máy cán 3 trục (dùng được cho cán tráng vải màn một mặt) định bề dày của tờ hỗn hợp trải qua 2 kỳ: hỗn hợp chui qua khoảng hở cặp trục (trên và giữa) rồi qua cặp trục 2 (giữa và dưới). Đối với máy 4 trục, định bề dày của tờ trải qua 3 kỳ và dùng được cho cán tráng vải màn 2 mặt trong 1 lần.

Ngành chế biến sản phẩm cao su nước ta thường sử dụng máy nhồi hở 2 trục để kiêm nhiệm khâu cán, tức là sử dụng cho khâu hóa dẻo cơ học (sơ luyện), nhồi trộn (hỗn luyện) và cán. Khuyết điểm là tờ cán ra có độ dày không đồng đều (bên dày, bên mỏng hơn), không chính xác (cần dày 2mm, cán ra 2,1mm chẳng hạn) và không đồng bộ ở các đợt cán khác (đợt này cán 2mm, đợt kế cán 1,8mm, đợt kia 2,1mm) phụ thuộc rất nhiều vào tay nghề và kinh nghiệm người đứng máy (chế biến sản phẩm đúc cần cân kiểm tra trọng lượng).

1.1. Trắc diện liên tục ép đùn:

Là công việc định hình ở máy ép đùn, cho trắc diện định kỳ và thường xuyên.

Máy ép đùn có cấu tạo chủ yếu là con vis bằng thép đặc biệt đường kính từ 10 – 250mm (vis vô tận, vis archimède) xoay tròn trong một cylindre qua bộ chuyển lực có thể thay đổi vận tốc. Hỗn hợp cao su sẽ bị cuốn theo bước răng của vis này đẩy ép ra phía trước là một bộ phận gọi là đầu máy có trắc diện nhất định, có hệ thống cung cấp nhiệt (hơi nước hay nhiệt điện trở) và nước giải nhiệt. Tùy theo đầu máy thiết kế mà ta có dạng mong muốn: băng hỗn hợp cao su mặt ngoài vỏ xe, bọc dây điện, lược, ống đặc (joint tròn chẵn hạn), ống rỗng (ruột xe, ống nước, dây thun khoan) v.v...

Sử dụng máy ép đùn, ta lưu ý những điểm:

- Nhồi nóng hỗn hợp cao su (nhiệt luyện) tới nhiệt độ sao cho độ dẻo đạt tương đương độ dẻo hỗn hợp hoạt động trong máy ép đùn, không cho hỗn hợp nguội vào máy.
 - Kiểm soát được nhiệt độ cung cấp và nhiệt độ nước giải nhiệt.
 - Vận tốc ép đùn hay vận tốc vis máy thay đổi thích ứng với từng hỗn hợp.
 - Cuối kỳ hoàn tất ép đùn, nhập hỗn hợp cao su không lưu hóa được, như ở đầu kỳ bắt đầu đùn ép, để chùi sạch hỗn hợp đã lưu hóa được còn sót (nếu có).
 - Cho hỗn hợp vào máy đều đặn theo tốc độ nhỏ, giữ hỗn hợp sạch sẽ.
 - Lưu ý độ mềm dẻo hỗn hợp chưa ép đùn và tránh dùng chất hóa dẻo có đặc tính tăng độ dính, ảnh hưởng hóa chất gây giảm nhiệt tới hạn của chất xúc tiến.
- Tất cả các biện pháp trên bao gồm bảo trì kiểm tra máy, có mục đích tránh hỗn hợp ép đùn lưu hóa sớm trong máy, sản sượng, “hạt chết”, có sọc, v.v...

1.2. Dung dịch:

Là phương pháp định hình hỗn hợp cao su qua sự hòa tan hỗn hợp trong dung môi thành dung dịch để tráng, thoa, phết, phun sương hay nhúng, cho ra 1 váng mỏng sau khi dung môi bay hơi.

Để dung dịch chế tạo nhanh chóng và có hiệu quả, hỗn hợp được cắt nhỏ hay cán mỏng (tăng bề mặt tiếp xúc) ngâm trộn với dung môi: xăng công nghiệp, benzene, toluene v.v... trong thiết bị hay máy hòa trộn kín. Ngày nay, do tình hình khó khăn nhiều mặt, người ta đã hạn chế hoặc thay thế bằng hỗn hợp latex, chỉ trừ trường hợp cho dung dịch keo dán đặc biệt.

Ngoài những bất lợi về kinh tế như dung môi khan hiếm, hao phí do dung môi bay hơi hoặc tăng chi phí thiết kế hệ thống thu hồi dung môi. Nhưng sử dụng dung môi có ưu điểm là thêm được lượng dùng hoặc dùng được loại chất gia tốc lưu hóa cực nhanh, vải mảnh hay hàng dệt dễ ngâm thấu.

II. Định hình tổng thể sơ bộ sản phẩm

– Tức là tạo ra hình dáng gần đúng với dạng thật sự của sản phẩm qua các công việc cắt, dán, ráp hay nối, hoặc tráng, phết, nhúng hay phun sương.

Chẳng hạn: – Từ tờ cán, ta cắt hình tròn $\phi 2$ dm/cái túi chườm lạnh (một có khoét lỗ $\phi 40$ mm ở giữa); cắt băng dài 110 x 2.050 x 2 mm dán lên vải mảnh đã cán tráng + vắn với cước thép thành xác bố/cái vỏ xe đạp 650B, cắt thành viên vuông ráp vào nòng ruột ủng cao su v.v...

– Từ trắc diện ống ép đùn, ta cắt từng đoạn 2100 mm/cái ruột xe đạp 650B loại nối; cắt đoạn 1800 mm/ống dây thun khoan cỡ nhỏ, v.v...

– Từ dung dịch, ta nhúng khuôn hình găng tay cao su chịu nhiệt + hóa chất, tráng áo đi mưa v.v...

Tất cả các công việc này, nếu theo cách thủ công nghiệp, người định hình cần khéo léo, thận trọng, cán bộ kỹ thuật lập các

quy định, quy ước, biện pháp, tiêu chuẩn, để thao tác đồng bộ, giảm tỷ lệ thứ và phế phẩm tối đa.

G. LƯU HÓA

Là giai đoạn quan trọng trong quy trình chế biến sản phẩm, tạo ra phản ứng lưu hóa cao su để sản phẩm đạt các tính chất cơ lý hóa tính đã quy định, qua sự gia nhiệt trong trường hợp hỗn hợp cao su có chất lưu huỳnh hay chất nhiệt phóng thích lưu huỳnh.

Trừ trường hợp hỗn hợp cao su tự lưu ở nhiệt độ bình thường hay dưới tác dụng ánh nắng, thông thường sản phẩm được lưu hóa ở khuôn đúc, máy ép, phòng nóng, nồi áp lực hay nước sôi. Nguồn nhiệt là hơi nước có áp lực hay nhiệt điện trở, đôi khi nhiệt than củi cung cấp trực tiếp hay gián tiếp.

Hiện nay trên thế giới phát triển kiểu lưu hóa sản phẩm theo lối đúc bơm (injection) như chất dẻo plastic và kiểu lưu hóa qua tác dụng luồng điện xoay chiều cao tần là 10 – 15 MHz cho các sản phẩm cực dày.

Nguyên tắc cần lưu ý:

1. Lưu hóa đúng nhiệt độ và thời gian quy định. Đây là công việc có tính cách bắt buộc, vì lưu hóa chưa tới mức hay lưu hóa quá mức, đều tạo chất lượng sản phẩm kém, không đồng bộ và những hiện tượng phụ của sự lưu hóa cao su sẽ xảy ra, trong trường hợp công thức, nguyên liệu hóa chất chế biến đạt yêu cầu.

2. Sự truyền nhiệt phải đồng nhất toàn bộ diện tích sản phẩm và đồng bộ suốt bề dày sản phẩm. Trường hợp sản phẩm quá dày có thể áp dụng: tạo mỗi tầng, lớp đạt mức lưu hóa tối ưu cùng thời gian, nhiệt độ giảm dần kể từ lớp tiếp nhiệt trực tiếp, hoặc thiết kế hỗn hợp có hiệu ứng đôi lưu hóa. Đây là trách nhiệm của người lập công thức.

3. Tránh thực hiện lưu hóa nhiều giờ cho sản phẩm dày, mà

công thức thiết lập không có hiệu ứng đòi lưu hóa, vì có phản ứng nhiệt lão hóa xảy ra (trách nhiệm người lập công thức).

4. Lưu hóa với lực ép nén càng cao, hỗn hợp càng dễ dặt, cho chất lượng càng tốt.

5. Năm vững nhiệt độ C (Celcius) tương ứng của áp lực hơi nước hay nhiệt độ F (Farenheit)

H. GIẢI NHIỆT

Ta biết sự oxy hóa cao su bởi oxygen khí trời là nguyên nhân gây lão hóa và dẻo hóa cao su sống và gây lão hóa cao su lưu hóa. Sự oxy hóa xảy ra nhanh hơn nữa khi có nhiệt nóng tham gia.

Đối với cao su sống đã hóa dẻo và hỗn hợp cao su đã hỗn luyện hoàn tất, thì khi để nguội tự nhiên: oxygen ở khí trời gắn vào phân tử cao su nhiều trong lúc cao su hay hỗn hợp nóng nhất và giảm dần theo thời gian nguội. Sự tồn trữ ngắn hay lâu dài cũng đều có phản ứng oxy hóa xảy ra, hậu quả là độ mềm dẻo không còn đúng nữa.

Như vậy trong trường hợp cao su đã hóa dẻo hay hỗn hợp chưa định hình để cách một hay nhiều ngày gây cảm tưởng sẽ cho chất lượng tốt, thật ra chỉ vì sự hóa dẻo cơ học (sơ luyện) hay sự nhồi trộn (hỗn luyện) chưa đạt độ dẻo mềm ngay tức thời. Khi sử dụng chúng lại qua thêm một lần nhồi trộn và tăng thêm tính mềm dẻo (hỗn hợp sẽ có độ khuếch tán tốt hơn).

Đây cũng là một phương pháp để nguội tự nhiên và tồn trữ gói đầu trong quy trình cán luyện và cần có sự kiểm soát theo thời gian độ mềm dẻo của chúng.

Có đôi khi người ta áp dụng sự giải nhiệt nhanh để hạn chế phản ứng nhiệt oxy hóa gây biến đổi tính chất đạt được.

Đối với hỗn hợp hay sản phẩm lưu hóa không chịu nhiệt, ngay vừa hoàn tất như tháo gỡ khuôn chẳng hạn, chúng vẫn còn nóng, phản ứng lưu hóa tiếp tục xảy ra đồng thời với phản ứng nhiệt

lão hóa và yếu dần theo thời gian để nguội tự nhiên. Trong khi đó, ta biết chỉ cần một lượng nhỏ khoảng 1% oxygen gắn vào phân tử cao su đủ để làm cho nó trở thành vô dụng. Do đó, cần áp dụng giải nhiệt nhanh để hạn chế tình trạng trên, hạn dùng của sản phẩm sẽ lâu hơn.

Ta có thể nghĩ một vật thể đang nóng mà bị làm nguội nhanh sẽ không tốt qua sự biến dạng co rút đột ngột (như thủy tinh chẳng hạn) hay biến đổi chất lượng (như thép tôi chẳng hạn), nhưng đối với cao su, nhất là cao su lưu hóa, nó có đặc tính khác biệt với các vật chất khác là có tính đàn hồi và tính bền, và nhiệt độ phản ứng thấp hơn nhiều.

Ta có thể dùng nước hay xà bông, quạt thổi cho sự giải nhiệt. Cần nói thêm sự giải nhiệt đột ngột giúp phát hiện sớm tình trạng nổi mốc do lưu huỳnh tự do còn tồn tại, chưa hóa hợp hết với cao su.

I. HOÀN TẤT – KCS

Khâu hoàn tất bao gồm cắt rong bìa (như vỏ xe đạp), đục lỗ, lắp van, dán nối (ruột xe đạp loại nối), lắp cổ nắp (túi chườm) v.v... tức là các công việc tạo ra sản phẩm hoàn chỉnh nhất, gồm cả công việc đóng gói bao bì, dán nhãn hiệu.

Trong giai đoạn hoàn tất, cần lập ra bộ phận kiểm tra chất lượng sản phẩm gọi tắt là KCS, kiểm tra các tính chất ngoại quan: độ láng bóng, màu sắc, khuyết tật, kích thước, v.v... và trong bộ phận KCS trực tiếp nơi sản xuất có mối quan hệ mật thiết với phòng thí nghiệm, phòng kỹ thuật để thường xuyên kiểm tra các đặc tính cơ lý (nội tính) của sản phẩm và theo dõi tính đồng bộ về chất lượng của từng lô hàng. Nét chung, dù là sản xuất tiểu thủ công nghiệp, từng khâu, từng bộ phận trong quy trình, từng ca sản xuất làm việc có khoa học, đúng phương pháp của quy định kỹ thuật, sẽ tạo ra chất lượng sản phẩm đồng bộ trong một quy trình sản xuất với nguyên liệu vật tư máy móc

thiết bị, năng lượng nhất định, mà ngày nay ta gọi là hệ thống quản lý chất lượng quốc tế (ISO).

Các tính chất cơ lý của sản phẩm đạt đồng bộ ở các lô hàng hay ở các đợt sản xuất khác nhau khi:

- Độ cứng chênh lệch: ± 3 độ shore đến ± 5 độ shore
- Tỷ trọng: $\pm 0,05$
- Lực kéo đứt: $\pm 5 \text{ kg/cm}^2$ đến $\pm 7 \text{ kg/cm}^2$
($\pm 50 \text{ N/cm}^2$ đến $\pm 70 \text{ N/cm}^2$)
- Độ giãn dài khi kéo đứt: $\pm 20\%$ đến $\pm 50\%$

CHƯƠNG X

CÁC LOẠI NGUYÊN LIỆU CAO SU VÀ LATEX THIÊN NHIÊN

A. CAO SU THIÊN NHIÊN

I. Cao su thường dùng

I.1. Nhóm cao su sơ chế

1. Tờ xông khói: RSS (Ribbed Smoked Sheets). Sản xuất từ latex tươi qua xử lý xông khói để kháng nấm mốc do các chất dẫn xuất phenol có trong khói và sấy khô.

2. Tờ sấy khô ADS (Air Dried Sheets). Sản xuất từ latex tươi, sấy khô với hơi nóng, không có xông khói.

3. Tờ có được theo phương pháp Michelin: cao su ICR (Initial Concentration Rubber). Sản xuất từ latex tươi đông đặc ở thùng hình trụ, khối đông xẻ thành tờ, không qua pha loãng với nước trước khi đông đặc hóa với acid.

4. Tờ có được theo phương pháp C.E.X.O (Caoutchouc d'Extrême Orient) sản xuất từ latex tươi kiểm soát đông đặc latex bằng pH kế, kết hợp nung nóng và dao động cơ học để hạn chế lượng acid sử dụng.

5. Bún, cốm. Sản xuất từ latex tươi, nhả ra sợi đông lại như sợi bún, rửa, sấy khô, cắt vụn, ép lại thành kiện.

6. Crêpe nhạt: Chữ “crép” được gọi từ Pháp ngữ “crêpe” có ý nghĩa là sự nghiền cán với nước thật nghiêm ngặt qua hệ thống

các máy cán trục có rãnh ngang và dọc, độ sâu của khe rãnh giảm dần, gọi là “crêpeuses” (ta gọi là máy cán bông).

Sản xuất từ latex tươi, sau khi đông cần qua quá trình rửa nước thật kỹ để loại trừ thành phần cấu tạo latex phi cao su.

7. Crêpe đế dép (crêpe semelle). Sản xuất từ latex tươi loại bỏ phần vàng trong latex với muối hóa trị 2 (calcium chloride hay magnesium chloride), xử lý tiếp theo như crêpe nhạt, có dùng chất tẩy trắng bisulfite.

8. Crêpe nâu. Sản xuất từ mù tạt: mù dây, mù chén, mù đông ở bồn chứa qua quá trình nghiền rửa nước thật kỹ, đưa về trạng thái của một miếng mỏng, sạch hơn và hợp cách.

9. Crêpe đen. Sản xuất từ mù đất, mù vỏ cây, xử lý như crêpe nâu.

10. Crêpe remilling (Blanket, Remilled, Flat Bark). Sản xuất từ loại cao su nâu hoặc đen qua thêm một lần cán rửa nước nữa để sạch hơn (tái crêpe hóa).

11. Mảnh vụn (Cuttings, Dechets) của tờ xông khói hay crêpe đế dép.

1.2. Nhóm cao su thứ phẩm nông trường (đồn điền): mù tạt

Tên gọi trong nước	Tên nước ngoài	Xuất xứ
- Mù chén	Lumps hay Fond de tasse	Gỡ lấy từ chén hứng ở cây, latex còn sót đông bám ở chén, thùng xách tay.
- Mù dây	Sernamby	Gỡ lấy dây latex đông ở đường rạch cạo ở cây cao su.
- Mù đất	Eark Scrap	Từ latex rơi vãi lâu ngày xuống đất.
- Mù vỏ cây	Bark Scrap	Từ latex đông bám dính vỏ cây và lá cây.
- Mù đông	Coagula	Từ latex đông vô qui tắc, bám

nở, ít co rút, không bị nhiệt biến dạng – do Viện Khảo cứu Cao su Malaysia sản xuất.

II.2. Nhóm cao su cho cơ tính cao

a. *Tensoshett hay Tensorub S*. Sản xuất từ latex tươi – dạng tờ xông khói do công ty Socfin – Malaysia không công bố cách sản xuất.

b. *Tensocrepe hay Tensorub C*. Tương tự Tensorub S nhưng ở dạng crêpe.

c. *Cao su HDRC (High Dry Rubber Content)*. Sản xuất từ latex tươi, có chứa hàm lượng chất cấu tạo latex phi cao su thấp hơn các loại thông thường, cứng – do công ty Socfin – Malaysia sản xuất.

d. *Cao su TRS và TRH (Terre Rouge)*. Sản xuất từ latex, giữ chất lưu hóa tự nhiên có chứa trong latex. Hai loại khác biệt nhau qua độ dẻo và lực định dẫn. Công ty Đồn điền Cao su Đất Đỏ sản xuất trước đây.

II.3. Nhóm cao su rất sạch (màu rất tươi)

a. *Cao su Airdrirub hay GSK (Guaranteed Super Kleep)*. Sản xuất từ latex đã qua xử lý đặc biệt, loại trừ triệt để các chất cấu tạo phi cao su, chất bẩn – công ty Socfin – Malaysia sản xuất.

b. *Cao su USF*. Cũng được phân vào nhóm dễ cán luyện do có chất pepti hóa.

II.4. Nhóm cao su biến đổi (chuyển hóa chất cao su thiên nhiên)

a. *Heveaplus MG (Methyl methacrylate–Greffés)*: phẩm polymer ghép dạng crêpe, cứng hơn crêpe nhạt và ít bị nhiệt dẻo hơn – sản xuất từ latex đậm đặc ghép với đơn phân tử methyl methacrylate, số kèm theo là hàm lượng đơn phân tử, như Heveaplus NG–23 là cao su có chứa 23% methyl methacrylate.

b. *Heveaplus SG (Styrolen Greffés)*: phẩm polymer ghép tương tự Heveaplus MG nhưng ghép với đơn phân tử styrolene.

c. Heveaplus M.M (Methyl methacrylate – Mélangés): sản phẩm polymer hỗn hợp – dạng crêpe – sản xuất từ latex đậm đặc – hỗn hợp cao su với polymer methyl methacrylate. Số kèm theo là hàm lượng đa phân tử.

II.5. Nhóm hỗn hợp chủ cao su thiên nhiên (mélange maitre)

a. Hỗn hợp chủ tinh đất: đỏ, vàng, trắng... Rất nhiều cơ sở trên thế giới sản xuất, từ latex tươi + bột đất cực mịn, giúp bột đất khuếch tán tốt + hiện diện sẵn trong cao su. Dạng crêpe có màu của đất sử dụng. Tùy theo hàm lượng bột đất, ta phân loại:

* CTL (Cent: 100; Terre: đất; L: latex) có 100 phần tinh đất khô và 100 phần cao su khô có trong latex; 50TL; 75 TL; 150 TL v.v...

* Hỗn hợp cao su đồng hoàn hóa: (Cyclite – Cyclatex). Sản xuất từ latex tươi + cao su đồng hoàn hóa – dạng crêpe – phân loại hạng theo hàm lượng cao su đồng hoàn. Công ty H and C latex và cơ quan The Rubber Estate Agency Ltd và Ethelburga Agency Ltd sản xuất.

b. Hỗn hợp chủ khói carbon đen. Sản xuất từ latex tươi + carbon black – phân hạng theo hàm lượng và loại carbon black – rất nhiều cơ sở trên thế giới sản xuất.

c. Hỗn hợp chủ lignine (mộc chất). Sản xuất từ latex tươi + mộc chất cực mịn, thải trừ ở công nghiệp giấy. Rất nhiều cơ sở trên thế giới sản xuất.

d. Các hỗn hợp chủ khác đều có tính cách sơ chế ngay tại xưởng chế biến mặt hàng cao su tiêu dùng qua sự nhồi cán với cao su khô: hỗn hợp chủ lưu huỳnh, hỗn hợp chủ oxy kẽm v.v...

Cao su dạng hỗn hợp chủ được sử dụng thông thường trên thế giới ngoài tính chất tốt về độ khuếch tán, còn có mục đích bảo vệ môi trường và hạn chế độc hại cho người thợ đứng máy cán luyện.

II.6. Cao su skim

Cao su sản xuất từ serum loại ra ở máy ly tâm công nghiệp

trong đó còn lẫn hàm lượng cao su khô: 3–10%, được đông đặc với lượng acid rất lớn hoặc tự nhiên do vi khuẩn tác dụng lên men thối, có chứa nhiều thành phần cấu tạo latex phi cao su – dạng crêpe, đôi khi dạng tờ – thuộc ngoại hạng.

II.7. Cao su dạng bột khô

a. Pulvatex. Sản xuất từ latex tươi theo phương pháp Stam, phun sương và sấy khô. Đường kính hạt trung bình 3µm bọc hạt với ammonium phosphate và ammoniac kẽm để cô lập – sản xuất tại Java – Indonesia.

b. Mealarub. Sản xuất từ latex tươi (không để cũ) theo phương pháp Van Daltsen, đông đặc latex đã lưu hóa với S + chất gia tốc sodium diethyl dithiocarbamate, sấy khô, tán thành bột và rây mịn – Cty Rubber Latex sản xuất.

c. Vulcrumb. Sản xuất tương tự Mealarub tại Mỹ.

d. Các loại bột cao su khác ít phổ biến. Sản xuất theo phương pháp Hopkinson, Dielsen, Yssel de Shepres, Marti, Công ty cao su Dunlop, hay phương pháp R.J.Noble,...

B. LATEX CAO SU THIÊN NHIÊN

Các loại latex có được từ cây cao su, tổng quát được phân thành hai nhóm, gồm các loại sau đây:

I. Latex có điện tích âm

I.1. Latex thường:

Là loại thu lấy trực tiếp từ cây cao su qua sự cạo mủ. Hàm lượng cao su khô từ 25 – 35% ở những cây trẻ và từ 35 – 45% ở những cây già (xem chương Thành phần và tính chất latex). Được sử dụng cho sơ chế cao su khô các loại, đôi khi dùng trực tiếp cho chế biến sản phẩm cao su tiêu dùng, ta phân biệt:

- Latex tươi: loại mới thu từ cây, được bảo quản ngắn hạn.
- Latex cũ: loại đã để lâu, được bảo quản dài hạn.

1.2. Latex đậm đặc thông thường

Là latex thường được đậm đặc loại trừ bớt nước ra để hàm lượng cao su tăng lên, còn được gọi là mũ kem. Ta phân biệt qua các phương pháp đậm đặc hóa:

a. *Ly tâm*: hàm lượng cao su khô 60 – 62% ⁽¹⁾, hàm lượng chất thể đặc 61 – 63%.

b. *Kem hóa (phương pháp dùng hóa chất)*: tương tự loại ly tâm nếu sản xuất đúng qui tắc.

c. *Điện giải*: tương tự như loại ly tâm.

d. *Bóc hơi nước*: hàm lượng thể đặc rất cao 60 – 75% còn nguyên các chất cấu tạo latex phi cao su + các chất ổn định lúc thực hiện.

e. *Ly tâm và kem hóa*: hàm lượng chất thể đặc 67 – 68%, hàm lượng cao su khô: 66 – 67%.

1.3. Latex đặc biệt

a. *Latex đậm đặc và khử protein*: loại tinh khiết, tỉ lệ chất phi cao su tối đa là 0,5%. Hàm lượng cao su khô: 60 – 62%.

b. *Latex có hạt tử nhỏ hay hạt tử lớn*: ít sử dụng – hàm lượng cao su khô 51 – 62%.

c. *Latex đậm đặc ủ cũ*: loại bảo quản dài hạn, có chất hóa dẻo mềm hạt cao su. Hàm lượng cao su khô: 58 – 62%.

d. *Latex tiền lưu hóa*: các hạt cao su đã qua giai đoạn lưu hóa nhưng vẫn còn ở thể nhũ tương khuếch tán trong nước, sử dụng thường ở độ đậm đặc 56 – 62%.

e. *Latex của phẩm polymer ghép và hỗn hợp*: thể nhũ tương của cao su polymer ghép hay cao su polymer hỗn hợp (Latex MG, Latex SM,...). Hàm lượng thể đặc 60–62%.

1. Mũ ly tâm của các cơ sở tư nhân DRC từ 54 – 58% do pha loãng với nước hoặc ammoniac nước sau ly tâm, hoặc do latex tươi bị pha loãng trước đó hoặc thay đổi nhỏ tốc độ qua ly tâm của máy.

II. Latex có điện tích dương

Ngay từ cây cao su chảy tiết ra, latex có tính trung hòa pH gần bằng 7, các hạt cao su trong đó có điện âm. Nếu ta rót nhanh acid vào sao cho $\text{pH} < 3$ nó sẽ không bị đông đặc và khi đó các hạt cao su latex sẽ có điện tích dương (xem mục Tính chất thể giao trạng). Nhóm này hầu như chỉ sử dụng cho tráng nhúng vải mảnh bởi tính acid của sợi cotton, tổng quát được phân thành 2 loại:

- Loại lưu hóa được.
- Loại tiền lưu hóa hay đã lưu hóa.

C. VẢI LƯU Ý KHI SỬ DỤNG CHO CHẾ BIẾN HÀNG TIÊU DÙNG

1. Cao su hay latex thiên nhiên là nguyên liệu sử dụng cho chế biến sản phẩm cao su tiêu dùng (sản phẩm cơ bản là cao su lưu hóa) không đòi hỏi các tính chất bền đặc biệt như chịu dầu, chịu dung môi, chịu nhiệt độ cao, chịu ánh nắng mặt trời liên tục, dài hạn, chịu dầu kiềm chịu nhiệt, chịu hóa chất kiềm chịu nhiệt. Trừ phi thay thế là cao su nhân tạo hay dùng phối hợp pha với cao su nhân tạo hoặc biến đổi cao su thiên nhiên thành ebonite (khi sản phẩm có tính yêu cầu rất cứng như vỏ bình điện chẳng hạn). Cao su thiên nhiên là nguyên liệu thích hợp cho chế biến sản phẩm có độ đàn cao, lực kéo đứt cao, độ đàn hồi cao.

2. Sự phân hạng các loại cao su sơ chế phổ cập theo bảng phân hạng RMA (Rubber Manufacturers Association) được thừa nhận trên thế giới hay theo sự phân hạng đơn giản tổng quát loại 1, loại 2 và loại 3 đều có tính cách ngoại quan.

- Loại 1: Thích hợp cho chế biến sản phẩm màu trắng, trong và màu tươi, kể cả màu đen.
- Loại 2: Thích hợp cho chế biến sản phẩm màu trắng và màu thường (khi đó có thể tốn kém thêm lượng chất màu trắng ZnO , TiO_2), kể cả màu đen.
- Loại 3: Chỉ thích hợp chế biến sản phẩm màu sậm và màu

đen. (Tránh sử dụng chế biến các sản phẩm chịu sự thẩm thấu khí như ruột xe do tạp chất có kích thước to).

Đôi khi người ta còn sử dụng loại 3 hay cao su thứ phẩm nông trường cho chế biến sản phẩm màu tươi có một lớp áo bọc (sơn hay nhúng v.v...) bằng hỗn hợp màu tươi (đồ chơi trẻ em chẳng hạn).

3. Trong chế biến sản phẩm, ta cần lưu ý tới các tính chất của nguyên liệu cao su:

a. Ẩm độ cao su: Các loại cao su thông thường bao giờ cũng còn tỉ lệ ẩm độ 0,5 – 1%. Nếu vượt quá tỉ lệ này như trường hợp bảo quản trong môi trường ẩm ướt, cát xẻ cao su còn đọng nước, hay sử dụng trực tiếp cao su thứ phẩm nông trường hoặc sơ chế crêpe hóa chưa khô, v.v... sẽ ảnh hưởng tới hỗn hợp cao su chế biến như:

– Độ khuếch tán của các hóa chất hút ẩm mạnh (ZnO, MgO v.v...) không tốt.

– Tạo xốp hay nổi bọt khí khi hỗn hợp cao su gia nhiệt.

b. Nấm mốc cao su: Ở những điều kiện như ẩm độ cao, còn tồn tại thành phần cấu tạo phi cao su như protein, glucid,... cao su sống là môi trường thuận lợi cho nấm mốc phát triển, có tác dụng như chất xúc tác phân hủy hydrocarbon cao su và phát triển men làm giảm khả năng lưu hóa về sau.

c. Chảy nhão dính của cao su: Một số cao su sống có đặc điểm chảy nhão, còn gọi là chảy nhựa, ta kết luận chúng bị oxy hóa và lão hóa mạnh, do sự phơi nắng, tồn trữ quá hạn, bảo quản kém, hay tồn trữ ngắn hạn nhưng có hiện diện của tỉ lệ khá cao kim loại Cu, Mn gây oxy hóa cao su mạnh (ta có thể thấy ở hỗn hợp chủ tinh đất đỏ 100TL). Trong mọi trường hợp cao su sống chảy nhão không được đưa vào chế biến sản phẩm tiêu dùng (như pha trộn với cao su nguyên chẳng hạn) vì làm tăng tỉ lệ O₂ gắn vào cao su lưu hóa, hạn dùng sẽ kém đi hay vượt trên tỉ lệ O₂ 1% làm

cho mất hoàn toàn tính năng cơ lý đã đạt ngay vừa mới hoàn tất lưu hóa kể cả hỗn hợp có nhiều lượng chất kháng oxygen. Trừ trường hợp dùng cho pha trộn trong chế biến ebonite rẻ tiền.

d. Độ tinh khiết latex và cao su. Ta lưu ý hai điểm:

– Cao su sống hay latex bị nhiễm các tạp chất bên ngoài đưa vào, gây biến đổi màu sắc sản phẩm lưu hóa, hoặc ảnh hưởng chất lượng sản phẩm chế biến như cát, tạo sọc hỗn hợp cán hay đùn ép mỏng, choán chỗ chuỗi polymer làm cho lực kéo đứt tại điểm đó kém, nghẹt lỗ phun tia v.v... và không dùng cho chế biến sản phẩm tiếp xúc thực phẩm, dược phẩm.

– Cao su sống hay latex có thành phần phi cao su cao sẽ gây biến đổi chất lượng sản phẩm, trong đó lưu ý không thể dùng cho chế biến sản phẩm có tính kháng thấm nước, sản phẩm tiếp xúc thực phẩm và dược phẩm.

Đối với sản phẩm cao su lưu hóa tiếp xúc thực phẩm, dược phẩm như nút vú cao su, joint nắp chai bia, nút lọ penicilline v.v..., ngoài sự lưu ý đến độ tinh khiết, tính không độc của nguyên liệu cao su hay latex sử dụng, còn phải lưu ý tới độ tinh khiết, tính không độc, tính không ảnh hưởng màu sắc, tính khác của nguyên liệu hóa chất sử dụng, máy móc thiết bị, sự bảo quản v.v... trong qui trình chế biến.

e. Độ dẻo mềm: Tổng quát latex cũ hay cao su qua xử lý rửa triệt để trong sơ chế (như các loại crêpe) sẽ dẻo mềm hơn các loại latex mới hay cao su qua xử lý rửa bình thường trong sơ chế. Như vậy, trong quy trình chế biến sản phẩm cần chỉnh cho đúng độ dẻo mềm yêu cầu.

f. Tính năng lưu hóa: Cao su hay latex đều có chứa một tỷ lệ chất xúc tiến lưu hóa baz tự nhiên (tỷ lệ cao nhất ở cao su thứ phẩm nông trường, latex thường, latex theo phương pháp bốc hơi nước) ở điều kiện chuẩn hay mọi yếu tố khác không đổi. Trong quy trình chế biến sản phẩm tiêu dùng, chúng có tốc độ lưu hóa

nhanh hay chậm hơn một ít, làm cho hỗn hợp cao su bị lưu hóa sớm hay trì hoãn ít nhiều.

Tính năng lưu hóa được biểu thị qua lực định dãn hay lực kéo dãn dài ở độ dãn nhất định 100% của cao su khô được công nhận A.C.S (American Chemical Society) gồm cao su: 100 phần; lưu huỳnh: 3,5; ZnO: 6; acid stearic: 0,5 và MBT: 0,5 – lưu hóa gia nhiệt 40 phút ở 140°C. Tổng quát: lực định dãn 100%:

– Giữa 4,40 – 5,65 kg/cm²: cao su có tính năng lưu hóa thấp (nhãn hiệu có vòng tròn màu đỏ).

– Giữa 5,02 – 6,27 kg/cm²: cao su có tính năng lưu hóa trung bình (nhãn hiệu có vòng tròn màu vàng).

– Giữa 5,65 – 7,15 kg/cm²: cao su có tính năng lưu hóa cao (nhãn hiệu có vòng tròn màu lam).

Các loại cao su có lực định dãn 100% dưới 4,40 kg/cm² hay cao hơn 7,15 kg/cm² đều là ngoại lệ.

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°C ; thành chất lỏng màu vàng nhạt, trong, sậm màu ở 160°C ; hóa dày và nhão ở $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$, trở lại lỏng ở 330°C và bốc hơi màu nâu ở $444,6^{\circ}\text{C}$. Nhiệt độ bốc cháy là 266°C , với ngọn lửa màu xanh lam và bốc khí anhydride sulfurous (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.

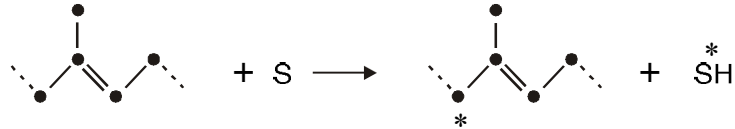
6. Cơ chế lưu hóa với lưu huỳnh:

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



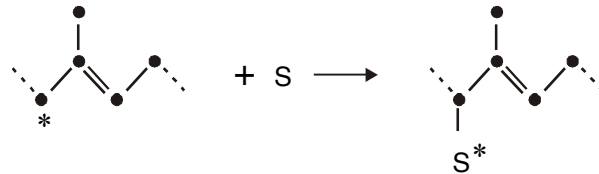
(chuỗi phân tử cao su thiên nhiên)

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



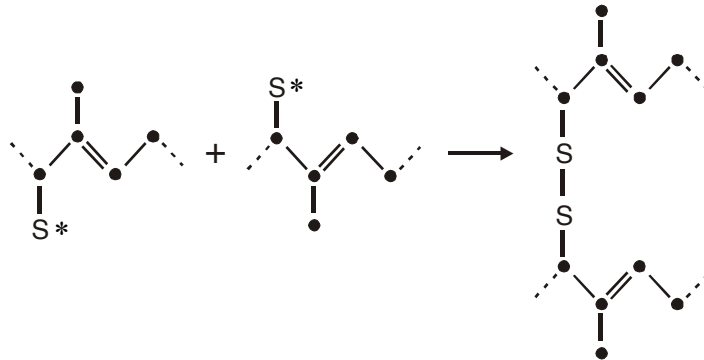
Hai gốc này tiếp đó có thể phản ứng theo nhiều cách khác nhau:

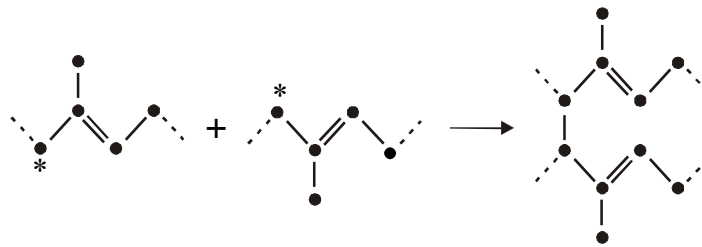
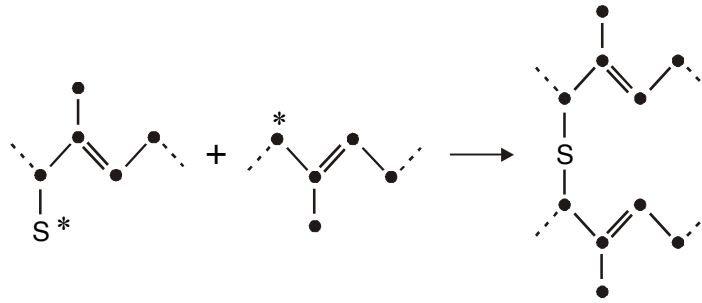
Gốc hydrocarbon hợp với lưu huỳnh tạo thành một gốc sulfur:



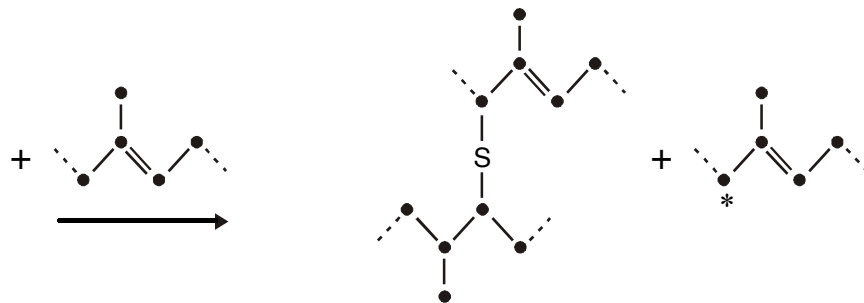
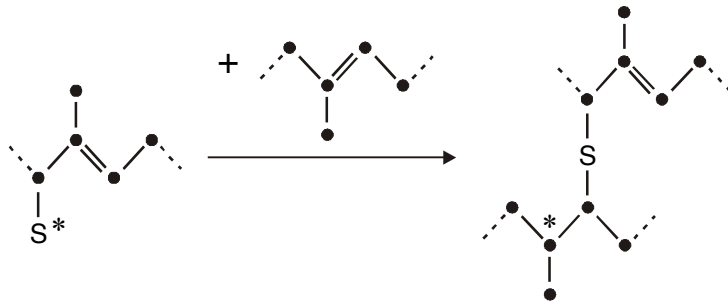
Phát xuất từ gốc sulfur này, có 3 loại phản ứng:

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:

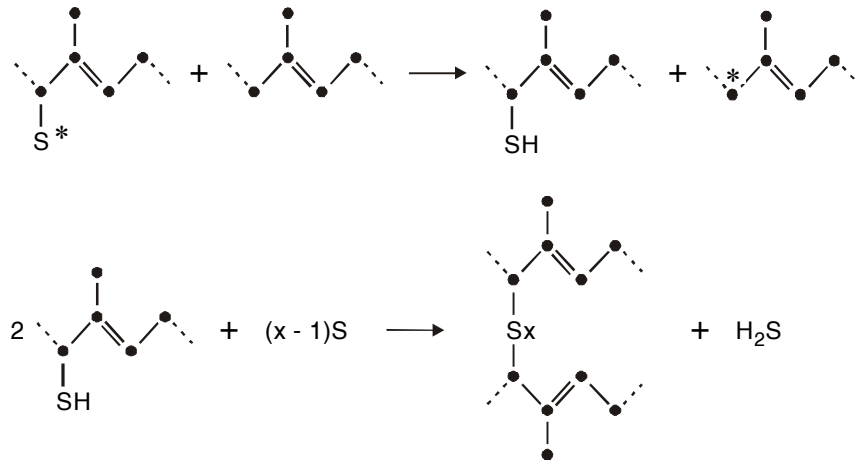




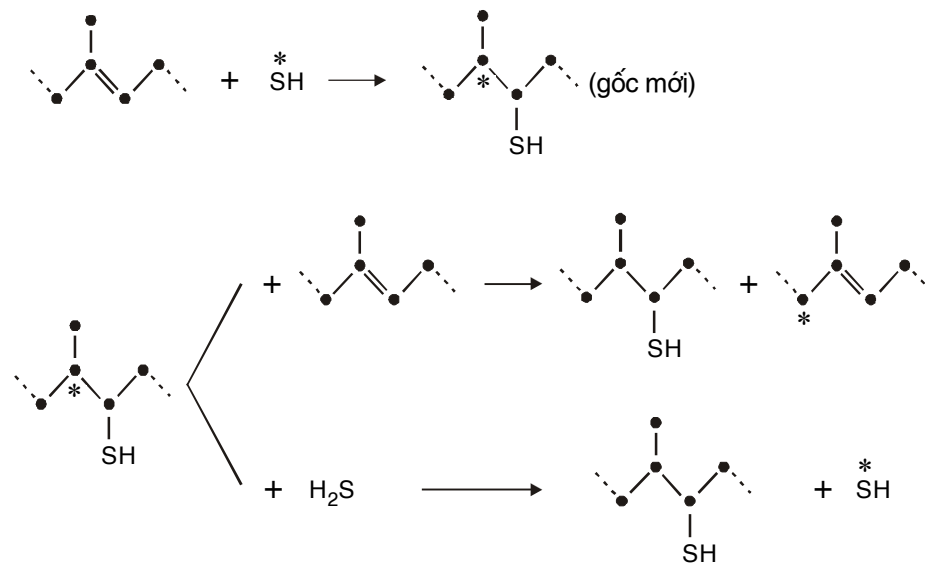
b. Phản ứng chuỗi gồm có gốc sulfur cộng vào một nối đôi, cùng với mất độ chưa no ứng với một nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



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:

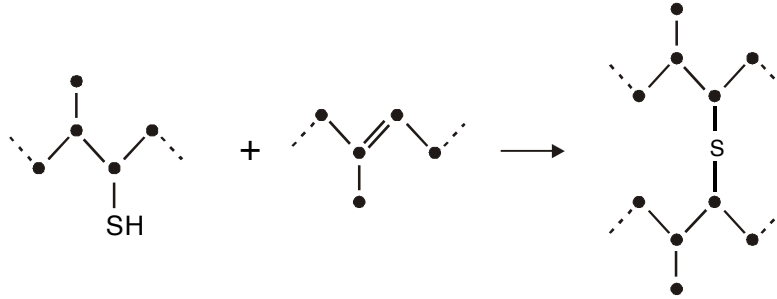


- Xét gốc sulfuhydryl: nó cộng vào một nối đôi cho ra một gốc mới, có thể phản ứng với một phân tử hydrocarbon cao su khác hay với hydrogen sulfide (hydro sulfua, H₂S).

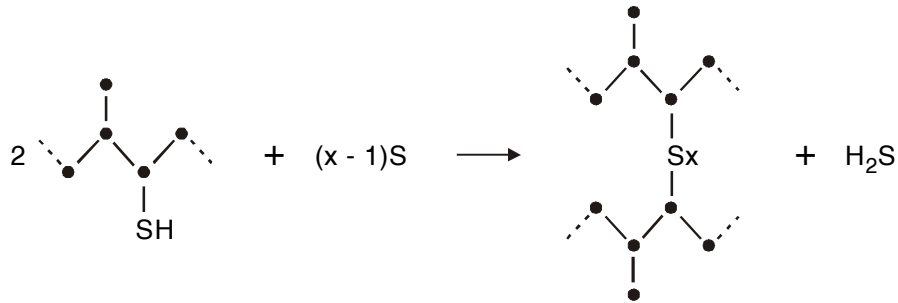


Mercaptan (thiol) có được sẽ chịu nhiều sự hóa hợp khác nhau:

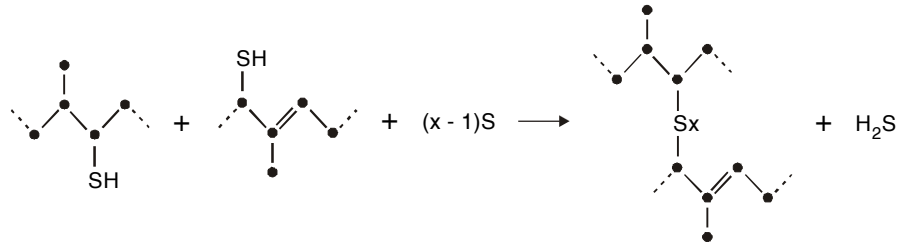
a. Phản ứng với một nối đôi tạo thành một cầu monosulfur tương ứng với sự mất hai nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



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 SO₂. 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°C, sôi ở 685°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)

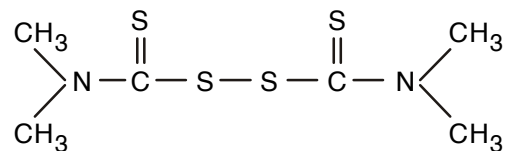
THIURAM M (Cty E. I Du Pont de Nemours)

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, khối 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%).

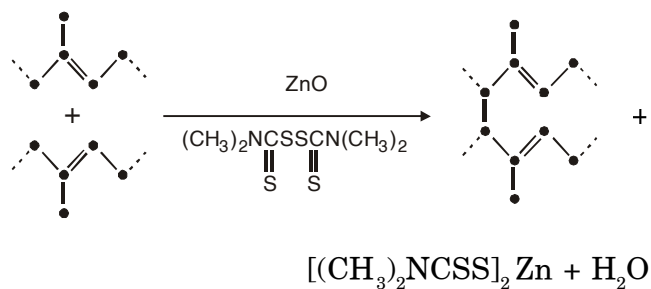
c. Trong latex (thiên nhiên hay tổng hợp): lượng dùng như trên hay cao hơn, nhưng tính theo trọng lượng cao su khô có trong latex.

5. Cơ chế lưu hóa:

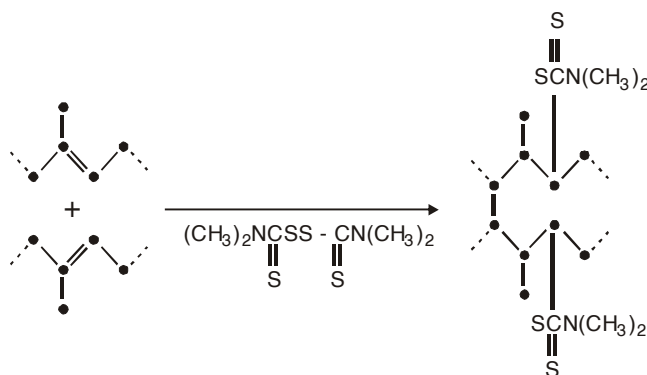
Vào năm 1921, E.Romani khám phá ra chất lưu hóa là disulfur tetramethylthiuram, nó cho phản ứng lưu hóa gián tiếp với lưu huỳnh.

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.

CHƯƠNG XII

CHẤT XÚC TIẾN LƯU HÓA

A. ĐỊNH NGHĨA:

Chất gia tốc lưu hóa, còn gọi là chất xúc tiến, là chất hữu cơ có tác dụng tăng tốc độ lưu hóa cao su. Được sử dụng với một lượng nhỏ, có khả năng làm giảm thời gian hay hạ nhiệt độ gia nhiệt, giảm tỷ lệ sử dụng chất lưu hóa và cải thiện chất lượng sản phẩm.

B. PHÂN LOẠI:

- Theo pH: baz, trung tính, acid
- Theo tốc độ lưu hóa ⁽¹⁾:
 1. Gia tốc lưu hóa chậm
 2. Gia tốc lưu hóa trung bình
 3. Gia tốc lưu hóa nhanh
 4. Gia tốc lưu hóa bán cực nhanh
 5. Gia tốc lưu hóa cực nhanh
- Theo nhóm hóa học:
 1. Amine
 2. Amino – alcol

1. Công ty Rhône-Poulenc Pháp đặt tên thương mại theo tốc độ, con số kèm theo sau tên càng lớn, tốc độ càng nhanh.

- dùng phổ biến: {
3. Aldehyde – amine
 4. Thiourea và urea
 5. Guanidine
 6. Thiazole và Thiazoline
 7. Sulfenamide
 8. Thiuram
 9. Dithiocarbamate tan và không tan trong nước
 10. Xanthate

Ta đề cập một số chất sử dụng phổ biến.

I. DIPHENYLGUANIDINE: DPG ⁽¹⁾

I.1. Tên thương mại:

DPG: Rhône-Poulenc (Pháp), Monsanto Chemical (Anh, Mỹ), American – Cyanamid (Mỹ)...

VULKACIT D: Bayer – Đức

ACCELERATEUR D: S.M.C et P.C de Saint Denis, Pháp

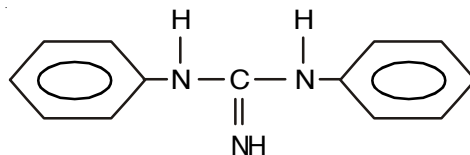
ACCELERATOR D: Kawaguchi Chem. Industry – Nhật

NOCCELER D: Ouchi Shinko Chem. Industrial – Nhật

SOXINOL D: Sumitomo Chemical – Nhật

v.v...

I. 2. Công thức:



M: 211

1. Nên tránh gọi là thuốc chín trắng.

1.3. Tính chất:

Bột màu trắng mịn. $T^0_{nc} \geq 145^{\circ}\text{C}$, $d = 1,13 - 1,19$. Không mùi. Tan trong benzene, toluene, chloroform, acetone, cồn, ether. Tan rất ít trong nước. Không tan trong ét-xăng. Có vị hơi đắng (các phẩm thương mại hơi khác biệt nhau về tính hòa tan.)

1.4. Tác dụng:

Trong ngành cao su, DPG có 4 tác dụng:

a. Xúc tiến lưu hóa trung bình, tính baz, nhóm guanidine, ở nhiệt độ tác dụng trên 140°C , cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp.

b. Tăng hoạt hay phụ trợ mạnh cho chất xúc tiến nhóm thiazole, thiazoline hay thiuram; nhất là nhóm thiazole acid, phối hợp trở thành một hỗn hợp có tác dụng gia tốc bán cực nhanh cho lưu hóa cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp butadiene-styrene. Khi đó hiện tượng “chết trên máy” của hỗn hợp cao su dễ xảy ra. Với điều kiện hiện nay, có thể phối hợp DPG với disulfur benzothiazyl (accélérateur DM) an toàn hơn.

c. Hóa dẻo rất có hiệu quả cho cao su tổng hợp chlorobutadiene, nhưng cũng vừa có tác dụng gia tốc lưu hóa chậm và cũng như đa số baz hữu cơ, DPG có tác dụng hóa dẻo vài polysulfur alken như Thiokol A, Thiokol AZ. Để duy trì hiệu quả hóa dẻo này mặc dù có chất độn như khói carbon hay oxyt kẽm, ta thêm disulfur thiuram.

d. Hấp thụ nhiệt đông đặc latex, tức là giúp cho latex đông lại khi hấp thụ nhiệt nóng.

Sử dụng với tác dụng tăng hoạt cho chất xúc tác nhóm thiazole hay các chất xúc tiến acid khác (DPG + MBTS) hỗn hợp cao su lưu hóa sẽ có tính chất cơ lý thượng hạng và lực định dẫn rất cao.

♦ Về đặc tính lưu hóa, khi sử dụng duy nhất sẽ có hiệu ứng đối nhưng không bằng nhóm thiuram polysulfur.

- ♦ Chất phụ trợ và ảnh hưởng của chất khác: DPG không cần phải dùng oxyt kẽm phụ trợ, nhưng có thể dùng lượng nhỏ để tác dụng được đầy đủ hơn. Magnesium oxyt và magnesium carbonate tăng trợ DPG. Ngược lại, litharge (oxyt chì), lithopone và nhất là sét kaolin, khói carbon đen (carbon black), factice lại trì hoãn tác dụng của nó.

Trong hỗn hợp cao su sống cán luyện, DPG phân tán tốt và sử dụng an toàn khi dùng duy nhất.

Trong hỗn hợp lưu hóa, DPG cho độ chịu lão tương đối, nếu lượng lưu huỳnh và sự lưu hóa thực hiện chính xác. Tốt nhất nên tăng lượng chất kháng lão, nhất là khi dùng nó như chất gia tốc duy nhất. Do truyền vào cao su lưu hóa vị nhẹ, không được dùng cho mặt hàng cao su tiếp xúc với thực phẩm. DPG có xu hướng hóa vàng nhẹ hay hơi gây sậm màu một ít, do đó không nên dùng cho các hỗn hợp cao su màu trắng. Nhưng nếu sử dụng như chất tăng hoạt cho chất gia tốc acid, nó không còn khuyết điểm này nữa.

1.5. Lượng dùng:

– Dùng như chất hóa dẻo cho cao su chlorobutadiene: 1 – 4% (đối với Thiokol PHA hay Thiokol N, DPG không có tác dụng hóa dẻo).

- ♦ Dùng như chất xúc tiến: 1 – 2% (lưu huỳnh khi đó dùng 2,5 – 4%) cho lưu hóa sản phẩm dày cần lưu hóa lâu.

- ♦ Dùng như chất tăng hoạt:

- + Cao su thiên nhiên: 0,2 – 0,7%, khi đó chất gia tốc MBT (accelerator M) dùng từ 0,5 – 0,8%, hoặc MBTS (accelerator DM) 0,5 – 1,2% (lượng lưu huỳnh từ 1,5 – 3%).

- + Cao su tổng hợp butadiene–styrene: 0,1 – 0,7% khi đó chất gia tốc MBT dùng từ 0,7 – 1,5%, hay MBTS từ 1 – 1,5% (lưu huỳnh dùng từ 1,5 – 2,5%).

I.6. Chất có tác dụng tương tự:

- ♦ Di-*o*-tolylguanidine (D.O.T.G., Accelerator DT...)

Tác dụng hơi mạnh hơn DPG 1/4 lần, không có độc tính, không truyền mùi và vị, ít ảnh hưởng màu sắc, dùng được cho chế biến mặt hàng tiếp xúc thực phẩm.

- ♦ *O*-tolyl biguanidine (Accelerator 80, Vulkacit 1.000,...).

Tác dụng hơi kém hơn DPG. Thường được dùng cho chế biến mặt hàng tiếp xúc với thực phẩm.

- ♦ Phthalate diphenyl guanidine (DELAC P – GUANTAL,...).

Phối hợp với nhóm Thiazole có tác dụng gia tốc bán cực nhanh, vừa có hiệu quả trì hoãn lưu hóa ở nhiệt độ dưới 110°C.

- ♦ Oxalate diphenyl guanidine (DELAC O,...): tương tự Phthalate-DPG.

- ♦ Acetate diphenyl guanidine (DELAC A): tương tự Phthalate-DPG.

II. MERCAPTOBENZOTHAZOLE: MBT.

- Tên khác: 2-mercaptobenzothiazole
2-benzothiazol-tiol

II.1. Tên thương mại:

M.B.T: Cty E.I. du Pont de Nemours – Mỹ
Cty Naugatuck Chem. thuộc U.S.Rubber – Mỹ
Cty American Cyanamid – Mỹ, v.v...

THIOTAX: Cty Monsanto Chemical – Anh, Mỹ

MERTAX: Cty Monsanto Chemical – Anh, Mỹ

CAPTAX: Cty R.T. Vanderbilt,

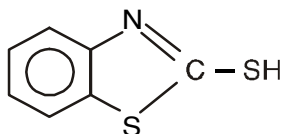
ROTAX: Cty R.T Vanderbilt,

EVEITE M: Ý,

VULKACIT MERCAPTO: Bayer, Đức,

ACCELERATEUR RAPIDE 200: Cty Rhône-Poulenc – Pháp
ACCELERATEUR RAPIDE G: S.M.C et P.C de Saint Denis – Pháp
ACCELERATOR M: Cty Kawaguchi Chem. Ind. Nhật –
NOCCELER M: Cty Ouchi Shinko Chem. Ind – Nhật
v.v...

II.2. Công thức:



$$M = 167$$

II.3. Tính chất:

Bột hay hạt xốp, vàng nhạt, vị đắng, mùi đặc trưng. Các phẩm thương mại hơi khác biệt nhau về tính chất: có phẩm đặc chế tẩm dầu đặc biệt không ảnh hưởng tới tác dụng, để tránh bốc bụi,...

Những sản phẩm thương mại điển hình:

- ♦ ACCELERATOR M: T^0_{nc} : 175°C. Tan trong acetone, chloroform, ether, benzene và ethanol. Tan ít trong ét-xăng. Không tan trong nước.
- ♦ MBT của Naugatuck: $d = 1,48$. T^0_{nc} : 163 – 179°C. Tan trong benzene, chloroform. Tan ít trong dichloro ethylene. Không tan trong nước và ét-xăng.
- ♦ MBT của du Pont de Nemours: $d = 1,5$. T^0_{nc} : 170°C.
- ♦ MERTAX: $d = 1,5$. T^0_{nc} : 175 °C tối thiểu.
- ♦ THIOTAX: $d = 1,5$ T^0_{nc} : 170°C tối thiểu
- ♦ CAPTAX: $d = 1,5$ T^0_{nc} : 170°C tối thiểu
- ♦ ROTAX: $d = 1,52$ T^0_{nc} : 169°C tối thiểu
- ♦ VULCACIT MERCAPTO: $d = 1,41$. T^0_{nc} : 170°C
- ♦ ACCELERATOR RAPIDE 200: $d = 1,52$. T^0_{nc} : 172°C

II.4. Tác dụng:

Trong ngành cao su, mercaptobenzothiazole có ba tác dụng chính:

a. Tác dụng xúc tiến lưu hóa nhanh cho cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp và latex kể từ nhiệt độ trên 120°C. Nhóm thiazole, acid.

b. Tác dụng tăng hoạt mạnh cho chất gia tốc baz, như DPG nhóm guanidine chẳng hạn, trở thành hỗn hợp xúc tiến lưu hóa bán cực nhanh.

c. Tác dụng hóa dẻo mềm cao su thiên nhiên theo tiến trình hóa học: xem chương Chất dẻo hóa cao su và chất peptit.

• Trong trường hợp sử dụng như chất gia tốc lưu hóa chính, MBT truyền vào sản phẩm cao su lưu hóa lực định dân (module) thấp, sức chịu lão hóa cao và chịu ma sát mài mòn tốt. Đó là nguyên nhân nó được ưa chuộng dùng cho chế tạo hỗn hợp cao su mặt ngoài vỏ xe (lốp) các loại.

Sử dụng với tác dụng này, cần có oxyt kẽm và acid béo (acid stearic) phụ gia để hoạt tính được trọn vẹn.

Những hóa chất như litharge, magnesium oxyt tăng trợ mạnh hoạt tính của nó vừa hạ thấp nhiệt độ chuyển biến (nhiệt tới hạn), gây cho các hỗn hợp cao su dễ bị “chết” trên máy đùn ép hay ở khâu tồn trữ. Factice nâu và cao su tái sinh kiềm tính cũng tăng hoạt nhưng yếu hơn. Ngược lại factice trắng, bột đất các loại, khói carbon (carbon black) nhóm channel acid lại có tác dụng trì hoãn nhẹ.

Trong vài trường hợp, khi thực hiện lưu hóa cao su cực nhanh ở nhiệt độ cao hoặc theo kinh nghiệm, người ta nhận thấy có sự khác biệt về “tính lưu hóa sớm” giữa các phẩm thương mại có cùng thành phần hóa học mercaptobenzothiazole. Đó là nguyên nhân các nhà chế biến cao su thường chọn lựa tên sản phẩm và nhà sản xuất MBT thường sản xuất những sản phẩm MBT mang nhãn hiệu đặc biệt.

Mặc dù MBT có tính acid, ta vẫn sử dụng được cho latex với điều kiện latex đã được ổn định hóa thích hợp hoặc xử lý trung tính hóa MBT nhằm tránh sự đông đặc xảy ra cho latex. Khi hòa trộn vào latex, MBT cần được chuyển thành dạng khuếch tán trong nước như nguyên tắc của lưu huỳnh, hoặc sử dụng các loại khuếch tán sẵn như phẩm thương mại PARACURE AC-50, PARACURE AC-51 (của Cty Testworth Products), RUBBACURE DISPERSION 6031 (Cty Rubba), v.v...

Cho MBT vào cao su sống đang cán luyện, MBT phân tán rất tốt, nhưng có thể gây “chết” trên máy nếu sử dụng với lượng hơi cao (2 – 3%) hoặc có những chất tăng hoạt mạnh. Trong trường hợp này ta thêm vào chất trì hoãn lưu hóa hoặc trung tính hóa chất tăng hoạt cho nó, hoặc biến đổi MBT thành một chức ether.

MBT không có ảnh hưởng tới màu sắc cao su lưu hóa, do đó có thể dùng cho chế tạo mặt hàng cao su màu tươi, màu nhạt, màu trắng. Nhưng do ảnh hưởng tới mùi vị, nó không được sử dụng cho chế tạo mặt hàng cao su tiếp xúc với thực phẩm (joint nút chai bia chẳng hạn).

- ♦ Trong trường hợp sử dụng như chất tăng hoạt, MBT thích hợp cho sự phối hợp với chất gia tốc nhóm guanidine, thiuram, dithiocarbamate và nhất là aldehyde amine.

Phối hợp với DPG (diphenylguanidine), trở thành hỗn hợp chất gia tốc bán cực nhanh, giúp tăng độ dai cho cao su lưu hóa, thường được sử dụng cho chế tạo các hỗn hợp cao su cơ bản là cao su tổng hợp butadiene–styrene. Nhưng phối hợp này dễ gây ra “chết” trên máy cho hỗn hợp cao su, do đó nên dùng benzothiazyl disulfur (MBTS, Accel.DM) thay cho MBT.

Cần biết phối hợp dùng giữa MBT và chất nhóm aldehyde–amine có lợi là có hiệu ứng “đôi”, tốt hơn phối hợp MBT + chất nhóm guanidine. Phối hợp dùng MBT + chất nhóm thiuram thì thích hợp cho cao su tổng hợp Nitrile (butadiene–acrylonitrile), cao su butyl.

– Tác dụng thứ ba của MBT không kém quan trọng. Khác với các chất hóa dẻo cao su thông thường gây biến đổi tính chất cao su lưu hóa, MBT có đặc tính hóa dẻo cao su nhưng không gây biến đổi này. Do đó ta nên lợi dụng nhờ MBT với cao su trước nhất trong quy trình cán luyện, vừa giảm được lượng chất hóa dẻo sử dụng vừa giúp cho MBT phân tán tốt trong cao su, độ lưu hóa và chất lượng sản phẩm được tốt hơn.

– MBT còn có một tác dụng chỉ riêng đối với cao su chloroprene (neoprene) là tác dụng trì hoãn lưu hóa cao su này.

II.5. Lượng dùng:

Tính theo tỉ lệ % đối với trọng lượng cao su:

a. Sử dụng như chất gia tốc lưu hóa chính:

- ♦ Cao su thiên nhiên: 0,6 – 1,2% (lưu huỳnh khi đó dùng từ 1,5 – 3%).

- ♦ Cao su tổng hợp: – Cao su butadiene–styrene: 0,25 – 1,5% (S dùng từ 1 – 3%), Cao su Nitrile: 1 – 1,5% (S dùng từ 0,5 – 3%), – Cao su butyl: 0,5 – 1% (S dùng từ 1 – 2%).

b. Sử dụng như chất tăng hoạt:

- ♦ Cao su thiên nhiên: 0,5 – 0,8% khi phối hợp DPG 0,2 – 0,7%, hoặc dùng lượng 0,5 – 1,2% khi phối hợp với chất nhóm thiuram 0,1 – 0,5% (S dùng từ 1,5 – 3%).

- ♦ Cao su tổng hợp: – Cao su butadiene–styrene: 0,5 – 1,5% khi phối hợp với DPG 0,2 – 0,7% (S dùng từ 1,5 – 3%): hoặc dùng lượng 0,5 – 0,8% cho cao su Nitrile và cao su butyl, khi phối hợp với chất nhóm thiuram 0,1 – 0,4% (S dùng từ 1,5 – 3%).

Lượng dùng MBT trong hỗn hợp latex cũng tương tự trong cao su khô, nhưng tính theo tỷ lệ đối với cao su khô chứa trong latex.

II.6. Cơ chế xúc tiến lưu hóa:

Nhiều người đã nỗ lực xác định các biến đổi mà chất xúc tiến lưu hóa gây ra trong quá trình lưu hóa cao su, nhất là dùng tới

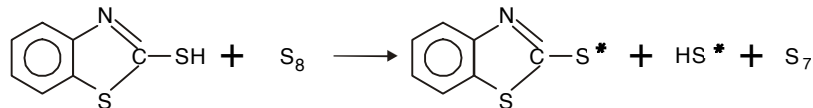
phương pháp quang phổ và sắc ký. Đặc điểm là không thể nào tìm thấy lại tổng số chất xúc tiến có dưới dạng ban đầu của nó hay sau khi đã biến đổi hóa học.

Có rất nhiều thuyết xúc tiến lưu hóa cao su đưa ra, nhưng không có thuyết nào đưa ra đặc tính chung của các chất mà ta phải đề nghị một cơ chế của từng loại chất một.

Một trong các cơ chế lấy ra thí dụ, có giá trị nhất là thuyết của Dogadkine cho trường hợp của mercaptobenzothiazole (MBT), là chất gia tốc được biết tới nhiều nhất và sử dụng phổ thông nhất.

Thuyết của Dogadkine

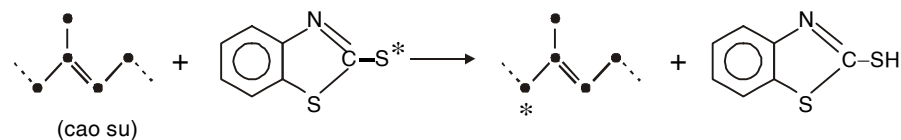
- Phân tử lưu huỳnh tự hợp thành vòng 8 nguyên tử. Mercaptobenzothiazole phản ứng với lưu huỳnh, mở vòng S_8 này thành những gốc:

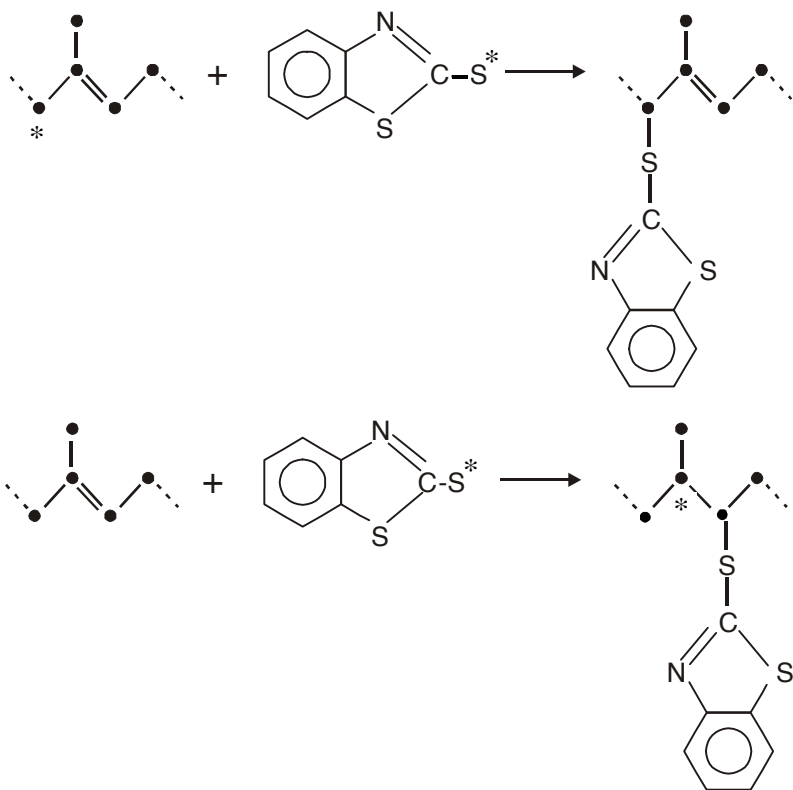


Sau phản ứng mở vòng, gốc lưu huỳnh hóa trị 2 thích hợp thành lập cầu nối giữa các phân tử cao su. Gốc sulfuhydryl (HS^*) có thể phát triển theo một phản ứng như đã đề cập ở cơ chế lưu hóa với lưu huỳnh. Gốc benzothiazyl có thể:

- Phản ứng với một phân tử S_8 tạo ra một polysulfur trung gian, tự phóng thích các gốc hóa trị 2.

- Phản ứng với một mắt của chuỗi isoprene tạo ra trở lại mercaptobenzothiazole và một gốc hydrocarbon (carbon α -methylene) là gốc ở cơ chế lưu hóa với lưu huỳnh:





- Gắn vào phân tử cao su qua phản ứng với gốc hydrocarbon nói trên, hoặc với một nối đôi tạo ra một gốc mới.

Toàn bộ phản ứng như vậy rất phức tạp, không thể trình bày đúng hết cơ chế của quá trình phản ứng. Nhưng ta cũng hiểu được phần nào ảnh hưởng của chất xúc tiến lưu hóa tới cấu trúc của cao su lưu hóa.

III. DISULFUR BENZOTHIAZYL:

- Tên khác: 2-Benzothiazolyl disulfide,
Disulfur de benzothiazyl,
Dibenzothiazyl disulfide,
2,2'-dithio-bis-benzothiazole.

III.1. Tên thương mại:

M.B.T.S: (MBTS) E.I. du Pont de Nemours,
Naugatuck Chem. thuộc U.S. Rubber,
American Cyanamid...

THIOFIDE (MBTS) Monsanto Chem. – Anh, Mỹ,

ACCELERATEUR RAPIDE 201: Rhône-Poulenc – Pháp

ACCELERATEUR RAPIDE GS: S.M.C. et P.S de Saint Denis Pháp.

VULKACIT DM: Bayer – Đức,

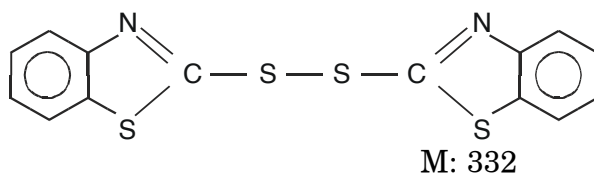
ACCELERATOR DM: Kawaguchi Chem. Ind. – Nhật,

NOCCELER DM: Ouchi Skinko Chem. Ind. – Nhật,

ALTAX: R.T. Vanderbilt.

v.v....

III.2. Công thức:



III.3. Tính chất:

Dạng bột hoặc hạt nhỏ xốp màu vàng nhạt hơi trắng (trắng hơi vàng), không mùi, không độc. Tỷ trọng $d = 1,5$. T^0_{nc} trung bình 170°C . Tan trong benzene, chloroform, acetone, ether. Không tan trong nước, ét xăng. Các sản phẩm thương mại hơi khác biệt nhau về tính hòa tan acetone, cồn, như MBTS của Naugatuck, Accelérateur rapide 201, Accelerator DM không tan trong acetone, nhưng Vulkacid DM lại hòa tan.

Các sản phẩm thương mại thường được xử lý với dầu đặc biệt không ảnh hưởng tới tác dụng, để tránh bốc bụi.

III.4. Tác dụng:

Trong ngành cao su, disulfur benzothiazyl có 5 tác dụng:

a. Gia tốc lưu hóa nhanh cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp ở nhiệt độ 140°C. Dưới nhiệt độ này (120°C) có tác dụng gia tốc trung bình, nhưng có tính an toàn sử dụng rất tốt cho các hỗn hợp cán luyện, định hình, tức là khó lưu hóa sớm hơn MBT. Thuộc nhóm chất gia tốc lưu hóa thiazole, acid. Như vậy hiệu quả hơi kém hơn MBT.

b. Tăng hoạt hoặc được tăng hoạt bởi các gia tốc nhóm guanidine, thiuram, dithiocarbamate và aldehyde-amine.

c. Phụ trợ lưu hóa cao su butyl với chất lưu hóa dioxime quinone hay quinone dioxime dibenzoate.

d. Hóa dẻo cao su thiên nhiên theo tiến trình hóa học, nhưng tác dụng kém hơn MBT.

e. Trì hoãn lưu hóa cao su chloroprene (neoprene).

Về mặt gia tốc lưu hóa, đường biểu diễn có đỉnh lớn hơn MBT. Cũng cần có acid béo và oxyt kẽm để phụ trợ tác dụng. Các chất litharge, magnesium oxyt tăng trợ mạnh hoạt tính của nó, song song vừa giảm tính an toàn này, nhưng kém hơn. Bột đất kaolin và các loại carbon black không có tác dụng trì hoãn.

Khi sử dụng, nên có lượng nhỏ acid stearic để độ phân tán đạt tối đa trong lúc nhồi cán. Cũng như MBT, chất này cho độ lão hóa tốt và không ảnh hưởng tới màu sắc của sản phẩm.

Về mặt tăng hoạt, sự phối hợp giữa benzothiazyl disulfur và diphenylguanidine (nhóm acid + nhóm baz) có độ an toàn khó gây “chết trên máy” hay gây lưu hóa sớm hơn phối hợp MBT + DPG. Trong phối hợp nhóm thiazole + aldehyde-amine, hiệu ứng đôi lưu hóa dài hơn phối hợp thiazole + guanidine, phối hợp disulfur benzothiazyl + aldehyde-amine là tốt nhất, rất thích hợp cho mặt hàng đúc theo lối bơm (injection). Cần nói thêm là benzothiazyl phối hợp với DPG còn được xem như hỗn hợp chất hóa dẻo cho Thiokol P, Thiokol PHA và Thiokol N là các loại cao su polysulfur hữu cơ.

III.5. Lượng dùng: (đối với trọng lượng cao su khô)

a. Sử dụng như chất gia tốc chính:

- ♦ Cao su thiên nhiên: 0,8 – 1,5% (lưu huỳnh dùng từ 1,5 – 3,5%)
- ♦ Cao su tổng hợp:
 - + Butadiene–styrene: 1,5 – 3% (lưu huỳnh dùng 0,2 – 2%) hoặc 1 – 1,5% (S dùng từ 1 – 2%)
 - + Cao su butyl: 0,25 – 1% (lưu huỳnh từ 1 – 2%)
 - ♦ Latex cao su thiên nhiên: 1–2% (lưu huỳnh 1–2%, cần thêm vào 0,1 – 2% KOH hay NaOH để ổn định hóa)

b. Sử dụng như chất tăng trợ:

- ♦ Cao su thiên nhiên: 0,5 – 1,2%, phối hợp với DPG 0,2 – 0,7% hoặc phối hợp với DTMT hay DTET 0,1 – 0,4% (lưu huỳnh 2 – 3,5%)
- ♦ Cao su tổng hợp:
 - + Butadiene–styrene: 1 – 1,5%, phối hợp với DPG 0,4 – 0,7% (lưu huỳnh 1,5 – 2,5%) hoặc dùng lượng 0,6 – 1% phối hợp với DPG 0,2 – 0,4% (S dùng từ 1,75 – 2,5%) cho sự lưu hóa chậm hơn.

c. Sử dụng như chất phụ trợ cho lưu hóa cao su butyl bằng dioximequinone hay quinone dibenzoate: 4%, khi đó quinone dibenzoate dùng 6% hoặc dioxime quinone 2% (có thể tăng lên từ 0 – 2%)

d. Sử dụng như chất trì hoãn lưu hóa cho cao su chloroprene (neoprene): 0,25–1%.

e. Sử dụng như chất hóa dẻo pepti: lượng dùng như chất gia tốc lưu hóa hay tăng trợ, nhưng cho vào máy cán nhồi trước khi cho chất độn và lưu huỳnh vào (sử dụng phối hợp 2 tác dụng vừa hóa dẻo vừa gia tốc lưu hóa về sau).

III.6. Chất có tác dụng gia tốc lưu hóa tương tự:

Muối kẽm mercaptobenzothiazole (ZMBT – MBTZ – DENITE

OXAF – ZETAX – BANTEX – ACCELERATEUR RAPIDE Z 200 – ACCELERATEUR RAPIDE GZ VULKACIT ZM –ACCELERATOR MZ – NOCCELER MZ).

IV. CYCLOHEXYL – 2 – BENZOTHAZYL SULFENAMIDE:

– Tên khác: 2-benzothiazole cyclohexyl sulfenamide.

IV.1. Tên thương mại:

SANTOCURE: Monsanto Chemical – Anh, Mỹ,

CONAC S: E.I. du Pont de Nemours – Mỹ,

DELAC S: Naugatuck Chem. thuộc United States Rubber – Mỹ,

FURBAC: Anchor Chemical.

CYDAC ACCELERATEUR, FLAKED: American Cyanamid

VULCAFOR HBS: I.C.I,

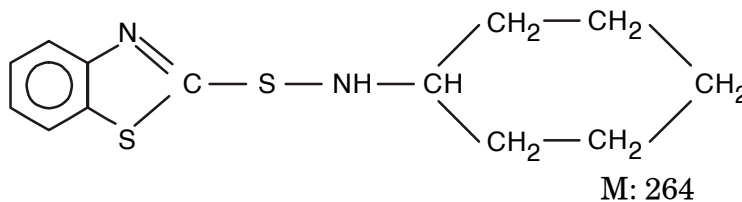
VULKACIT CZ: Bayer – Đức,

RHODIFAX 16: Rhône-Poulenc – Pháp

ACCELERATOR CZ: Kawaguchi Chem. Ind. – Nhật

NOCCELER CZ: Ouchi Skinko Chem. Ind. – Nhật, v.v...

IV.2. Công thức:



IV.3. Tính chất:

Dạng bột hoặc hạt màu trắng hơi vàng (màu kem). $d = 1,27 - 1,3$. $T_{0nc} > 95^{\circ}\text{C}$. Có vị đắng. Tan trong các dung môi hữu cơ thông dụng. Không tan trong nước. Tính ổn định thích hợp ở điều kiện tồn trữ bình thường.

IV.4. Tác dụng:

Trong ngành cao su là chất gia tốc lưu hóa bán cực nhanh nhóm sulfenamide có thêm chức năng như chất trì hoãn lưu hóa cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp, nhất là cao su butadiene-styrene. Rất thích hợp sử dụng cho các hỗn hợp cao su đen với khói carbon đen nhóm khói lò.

Tác dụng lưu hóa trì hoãn đặc biệt giúp cho các hỗn hợp cao su có chứa khói carbon pH cao (SRF, FF, SAF, ISAF) các hỗn hợp đùn ép và các hỗn hợp có chứa cao su tái sinh kiềm tính không bị “chết trên máy”, hay lưu hóa sớm trong lúc tồn trữ. Ở nhiệt độ trên 135°C, nó có tác dụng lưu hóa nhanh, truyền vào sản phẩm cao su lưu hóa lực kéo đứt, lực định dãn cao, độ chịu va đập tốt, độ phát nhiệt nội yếu và độ lão hóa tốt.

N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide có hiệu quả gia tốc lưu hóa tương đương với sự phối hợp giữa chất gia tốc acid + baz, như MBTS + DPG chẳng hạn, vừa không có tính bất lợi nêu trên.

Bản chất của nó “tự tăng hoạt” không cần thiết phải có chất phụ trợ hoạt hóa. Oxyt kẽm và acid stearic không cần dùng tới, nhưng có thể dùng lượng nhỏ bé để tác dụng được tốt hơn.

Cũng do tính “tự tăng hoạt” có thể sử dụng duy nhất không cần có chất gia tốc tăng hoạt khác. Tuy nhiên, xét cần có sự lưu hóa nhanh mạnh hơn, có thể sử dụng phối hợp với chất gia tốc nhóm guanidine, thiazole, thiuram hay dithiocarbamate. Nhưng trong mọi trường hợp, tính an toàn sử dụng sẽ bị giảm.

Đặc tính của các hỗn hợp cao su có N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide:

- Ở hỗn hợp sống cán luyện: độ phân tán trong cao su rất tốt bởi nó có nhiệt nóng chảy thấp, và hiện tượng “chết trên máy” hầu như không xảy ra khi ta dùng duy nhất.
- Ở hỗn hợp cao su lưu hóa: cho sức chịu lão hóa cực tốt. Không truyền mùi, nhưng vị hơi đắng. Không ảnh hưởng tới màu

sắc, chế tạo được mặt hàng màu trắng, màu tươi.

IV.5. Lượng dùng: (% đối với trọng lượng cao su)

a. Trong cao su thiên nhiên:

- ♦ Các hỗn hợp có chứa khối carbon nhóm khối lò: 0,5% đến 0,7% (lưu huỳnh khi đó dùng từ 2 – 2,5%),
- ♦ Các hỗn hợp chứa chất độn khác như khối carbon nhóm từ hầm, bột đất, calcium carbonate v.v...: 0,7 – 1% (lưu huỳnh khi đó dùng từ 2% đến 2,75%).

b. Trong cao su tổng hợp butadiene–styrene:

Với các hỗn hợp cao su có chứa khối carbon nhóm khối lò: 0,8% đến 1% (lưu huỳnh khi đó dùng từ 1,75% đến 2,25%) nếu cần lưu hóa nhanh hơn nữa thêm vào 0,1% đến 0,30% (0,3) DPG.

IV.6. Chất có tác dụng tương tự:

- N–oxydiethylene–2–benzothiazyl sulfenamide (SANTOCURE MORAMAX NOBS SPECIAL...)
- N–pentamethylene–2–benzothiazyl sulfenamide (VULKACIT BZ,..)
- N,N'–diisopropyl–2–benzothiazyl sulfenamide (DIBS–DIPAC,...)

V. MONOSULFUR TETRAMETHYLTHIURAM:

- Tên khác: Tetramethylthiuram monosulfur, TMTM, MTMT.
Tetramethyl thiuram monosulfide,
Bis–(dimethyl thiocarbamyl) sulfide.

V.1. Tên thương mại:

- THIONEX: E.I. du Pont de Nemours – Mỹ
- MONEX: Naugatuck Chem. thuộc U.S. Rubber – Mỹ
- CYURAM. MS: American Cyamid – Mỹ
- ACETO TMTM: Aceto Chemical – Mỹ
- TMTM HENLEY: Henley – Mỹ

UNADS: R.T Vanderbilt

MONO-THIURAD: Monsanto Chemical, Anh - Mỹ

VULKACIT THIURAM MS: Bayer Đức

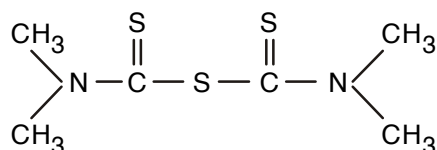
SUPER ACCELERATEUR 500: Rhône-Poulenc - Pháp

ACCELERATEUR RAPIDE TM: S.M.C et P.C. Saint Denis Pháp

ACCELERATOR TS: Kawaguchi Chem. Ind - Nhật

NOCCELER TS: Cuchi Shinko Chem. Ind. Nhật v.v...

V.2. Công thức:



$$M = 208$$

V.3. Tính chất:

Dạng bột hoặc dạng hạt, màu vàng nhạt hoặc vàng chanh, $d = 1,37 - 1,4$. $T^0_{nc} = 103 - 105^{\circ}\text{C}$. Không mùi, không vị. Tan trong các dung môi hữu cơ thông dụng: benzene, chloroform, acetone... Không tan trong nước và gazoline. Tan ít trong ether, cồn.

V.4. Tác dụng:

Khác với chất cùng nhóm thiuram, monosulfur tetramethyl-thiuram chỉ có tác dụng gia tốc lưu hóa nhanh cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp ở nhiệt độ từ 100°C đến 120°C hay gia tốc lưu hóa bán cực nhanh ở nhiệt độ $120 - 150^{\circ}\text{C}$ và tác dụng tăng hoạt cho các chất gia tốc lưu hóa khác. Loại trung tính.

Sự lưu hóa cao su có monosulfur thiuram đòi hỏi phải có lưu huỳnh làm chất lưu hóa, nhưng có thể sử dụng lượng thấp hơn lượng bình thường, khi đó cao su lưu hóa sẽ có tính chất chịu nhiệt và chịu lão nổi bật.

Trong cao su thiên nhiên, so với các chất nhóm dithiocarbamate

hay cùng nhóm, sử dụng cùng lượng, thì TMTM có tác dụng trì hoãn lưu hóa nổi bật. Tức là kém gây “chết trên máy” hay ít lưu hóa sớm hơn so với các chất kể trên.

Trong cao su tổng hợp butadiene–styrene, TMTM có tác dụng như chất gia tốc lưu hóa nhanh, cho sản phẩm lực định dãn thấp, đặc biệt hữu ích cho cả cao su Nitrile.

Nó thích hợp ở lưu hóa cao su với không khí nóng (gió nóng), hơi nước áp lực hay nén ép.

TMTM có hiệu ứng “đôi” lưu hóa khi sử dụng lượng lưu huỳnh thấp. Hiệu ứng này không còn nữa khi sử dụng lượng S bình thường, đường biểu diễn lưu hóa có đỉnh “nhọn”, dễ bị lưu hóa quá mức, và thậm chí bị hiện tượng hoàn nguyên, sản phẩm lưu hóa trở nên bở mục, hoặc dính.

- ♦ Khi tăng hoạt cho chất gia tốc nhóm aldehyde–amine, guanidine hoặc thiazole, dễ gây hiện tượng lưu hóa sớm trên máy và lúc tồn trữ.

- ♦ Chất phụ trợ: cần có oxyt kẽm để kết quả hoàn hảo nhất. Acid stearic không cần thiết dùng, nhưng có thể dùng như phụ gia với lượng nhỏ để điều hòa.

- ♦ Ảnh hưởng của các chất khác: magnesium oxyt, litharge, calcium carbonate (CaCO_3), nhựa thông, dầu tùng tiêu, chất dầu nhựa cây và factice trắng có tác dụng trì hoãn hay gây chậm tác dụng gia tốc của của TMTM. Các chất độn tăng cường lực cao su như sét kaolin, khói carbon đen cũng có tác dụng trì hoãn.

Factice nâu, các loại dầu vô cơ, không ảnh hưởng tới tác dụng.

Ngược lại, các loại cao su tái sinh kiềm tính lại tăng hoạt TMTM.

- ♦ Đặc tính của hỗn hợp cao su:

- Ở hỗn hợp sống chưa lưu hóa, TMTM phân tán tốt. So với các chất disulfur thiuram, nó sử dụng an toàn hơn, nhưng so với MBT dễ gây lưu hóa sớm hơn. Để an toàn sử dụng cần dùng phối

hợp với “chất trì hoãn lưu hóa” hay với MBTS (disulfur benzothiazyl).

– Ở hỗn hợp sống chưa lưu hóa, TMTM giúp tăng tính chịu lão tốt khi dùng lượng lưu huỳnh thấp. Bởi không ảnh hưởng tới màu sắc cao su lưu hóa, cũng như không làm thay đổi mùi vị, nên nó sử dụng được cho thiết kế các mặt hàng cao su trong, màu trắng, màu tươi, sản phẩm tiếp xúc với thực phẩm.

V.5. Lượng dùng: % đối với trọng lượng cao su khô:

a. Trong cao su thiên nhiên:

- ♦ Dùng như chất gia tốc chính 0,15% đến 0,3% (lưu huỳnh khi đó dùng từ 1,5 – 3%).

- ♦ Dùng như chất tăng hoạt: 0,05 – 0,5%, khi đó chất gia tốc chính nên dùng là MBT hay MBTS với lượng 0,5% đến 1% (lưu huỳnh khi đó từ 1,5 – 3%).

- ♦ Dùng như chất gia tốc chính, nhưng cho các mặt hàng cao su chịu lão cao: 1 – 3% (lưu huỳnh dùng từ 0,25 – 0,75%).

b. Trong cao su tổng hợp:

- ♦ Butadiene–styrene: 0,2 – 1%, có thể phối hợp tăng hoạt với MBT hay MBTS từ 0,5 – 1%, tùy theo mặt hàng (S dùng từ 1 – 3%).

- ♦ Nitrile: 0,1 – 3%, có thể kết hợp với MBT hay MBTS từ 1 – 2% (S dùng từ 0,5 – 2%).

- ♦ Butyl: 1 – 2% (S dùng từ 1 – 2%).

- ♦ Neoprene W: 0,5 – 1%, phối hợp với DOTG 1 – 3% (S dùng từ 0,5 – 1%) TMTM có tác dụng như chất trì hoãn.

c. Trong latex:

Lượng dùng tương tự, nhưng tính theo trọng lượng cao su khô chứa trong latex, có thể sử dụng lượng cao hơn. Khi đó cần biến đổi thành dạng phân tán trong nước.

V.6. Chất có tác dụng tương tự:

- Monosulfur tetrabutyl thiuram (PENTEX, TBTM, MTBT,...)
- Monosulfur diethyl diphenyl thiuram (ACCELERATEUR RAPIDE TC,...)
- Monosulfur dipentamethylene thiuram (ROBAC PTM,...)

VI. DIETHYL DITHIOCARBAMATE KẼM

VI.1. Tên thương mại:

ETHAZATE (Naugatuck Chemical thuộc U.S. Rubber – Mỹ)

ETHASAN (Monsanto)

ETHYLZIRAM: (Pensalt Chem.)

ZIMATE ETHYL (R.T Vanderbilt)

ACETO ZDED (Aceto Chem.)

VULKACIT LDA (Bayer).

SUPER ACCELERATEUR 1505 (Rhône – Poulenc)

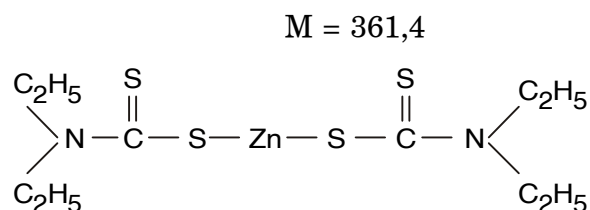
SOXINOL EZ: (Sumitomo Chem).

ACCELERATOR EZ (Kawaguchi Chem. Ind.)

NOCCELER EZ (Ouchi Shinko Chem. Ind.)

CYZATEE (American Cyanamid) v.v...

VI.2. Công thức:



VI.3. Tính chất:

Bột màu trắng - d = 147; (Zimate ethyl: 1,48; Vulkacid LDA: 1,49; Ethasan: 1,50), T⁰nc: 171 - 178°C, không tan trong nước,

xăng, cồn – tan trong benzene, chloroform, carbon disulfide (CS₂), tan ít trong carbon tetrachloro acetone.

VI.4. Tác dụng:

Trong chế biến sản phẩm từ latex, cao su thiên nhiên, tổng hợp, diethyl dithiocarbamate kẽm thuộc nhóm dithiocarbamate không tan trong nước, trung tính, có tác dụng:

a. Xúc tiến lưu hóa kể từ nhiệt độ 70°C, tác dụng cực nhanh ở nhiệt độ từ 90 – 100°C cho đến 160°C.

b. Tăng hoạt mạnh cho các chất gia tốc nhóm thiazole, guanidine và aldehyde-amine. Sản phẩm có tính chất tốt hơn khi phối hợp với nhóm thiazole.

- Chất phụ trợ: sử dụng chất này không cần thiết dùng oxyt kẽm và acid stearic, nhưng có thể dùng lượng rất nhỏ để tác dụng hoàn hảo hơn.

- Đặc tính về gia tốc lưu hóa: không có hiệu ứng đòi, do đó lưu ý tránh lưu hóa quá mức tối ưu.

- Đặc tính của hỗn hợp cao su, latex:

- Hỗn hợp sống: Chất này khuếch tán tốt. Do nhiệt tác dụng thấp dễ gây lưu hóa sớm hay “chết trên máy” các hỗn hợp cao su khô. Đối với latex, nó có tính an toàn sử dụng, khi đó cần biến đổi thành dạng khuếch tán trong nước như mọi trường hợp của chất không tan trong nước khác.

- Hỗn hợp lưu hóa: Độ lão hóa tốt khi lưu hóa tới mức tối ưu. Không ảnh hưởng màu sắc, do đó thích hợp cho chế biến sản phẩm màu tươi và màu trắng, sản phẩm trong suốt khi không sử dụng oxyt kẽm và những chất không tan trong cao su và do không độc tính, không truyền mùi vị, do đó dùng được cho chế biến sản phẩm tiếp xúc với thực phẩm.

Cũng như mọi chất gia tốc lưu hóa cực nhanh, diethyl dithiocarbamate kẽm chỉ thích hợp dùng cho latex (thiên nhiên và tổng hợp), tuy nhiên ở latex cao su butadiene-styrene cần dùng lượng

cao 3 – 4%. Đối với cao su khô thích hợp cho chế tạo dung dịch keo tự lưu khi phối hợp với các chất gia tốc khác, nhất là nhóm xanthate.

VI.5. Lượng dùng:

a. Trường hợp cao su khô:

- ♦ Dùng như chất gia tốc chính: 0,25 – 1% (lưu huỳnh khi đo dùng từ 0,75 – 2%).
- ♦ Dùng như chất tăng hoạt: 0,05 – 0,3%, có chất gia tốc chính.

b. Trường hợp latex:

Dùng như chất gia tốc chính: 0,5 – 1,5%, có thể được tăng hoạt mạnh hơn nữa với 0,2 – 0,6% nhóm thiazole (S dùng từ 0,5% đến 2,5%).

VI.6. Chất có tác dụng tương tự:

+ Dimethyl dithiocarbamate kẽm (EPTAC I – METHAZATE – METHASAN – METHYL ZIRAM – ZDMD – ZIMATE METHYL – VULKACIT L – ACCELERATEUR 1605 – ACCELERATEUR RAPIDE 4R – ACCELERATOR PZ, v.v...) tác dụng gia tốc hơi mạnh hơn diethyl dithiocarbamate kẽm.

+ Dibutyl dithiocarbamate kẽm (BUTAZATE – BUTYL ZIRAM – ZIMATE BUTYL – ACCELERATEUR RAPIDE 3RS – SUPER ACCELERATEUR 400S – CYZATE B – ACCELERATOR BZ – NOCCELER BZ, v.v...) tác dụng gia tốc hơi mạnh hơn diethyl dithiocarbamate kẽm.

+ Ethyl phenyl dithiocarbamate kẽm (VULKACIT P EXTRA N – ACCELERATEUR RAPIDE 3RN – SUPER ACCELERATEUR 1105 – ACCELERATOR PX – NOCCELER PX – HARMAT FEDK VUCAFOR ZEP, v.v...): tác dụng gia tốc lưu hóa hơi kém hơn diethyl dithiocarbamate kẽm.

+ Pentamethylene dithiocarbamate kẽm (ZPD HENLEY ROBAC Z.PD – SUPER ACCELERATEUR 1555, v.v...): tác dụng tương đương diethyl dithiocarbamate kẽm.

+ Methyl phenyl dithiocarbamate kẽm (ACCELERATEUR RAPIDE R,...)

- + Dibenzyl dithiocarbamate chì (LEDATE – ACCELERATOR PB,...)
- + Pentamethylene dithiocarbamate chì (ROBAC LPD,...)
- + Dimethyl dithiocarbamate đồng (CUMATE ACCELERATOR CU,...)
- + Pentamethylene dithiocarbamate cadmium (ROBAC CPD,...)
- + Dibutyl dithiocarbamate nickel (BTN–MENLEY...)

Đặc biệt có thêm hiệu quả kháng Ozone hay kháng lão hóa do ảnh hưởng của O₃.

- + Diethyl dithiocarbamate selenium (SELAZATE–ETHYL–SELENAC – ETHYL SELERAM – ACCELERATOR SL, v.v...)
- + Dimethyl dithiocarbamate selenium (METHYL SELENAC,...)
- + Diethyl dithiocarbamate telurium (LELLURAC ACCELERATOR TL, v.v...).

VII. PENTA METHYLENE DITHIOCARBAMATE PIPERIDINE:

VII.1. Tên thương mại

ACCELERATOR 552 (E.I. du Pont de Nemours)

ACCELERATEUR 5010 (Rhône Poulenc)

PIP – PIP (Monsanto Chem.)

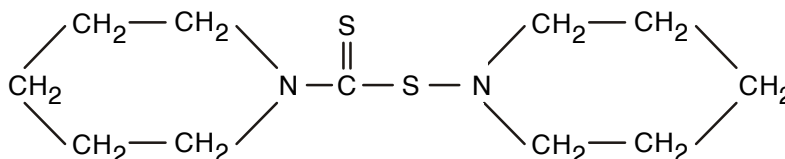
VULKACIT P (Bayer)

ACCELERATOR PP (Kawaguchi Chem. Ind.)

NOCCELER P (Ouchi Shinko Chem. Ind.) v.v...

– Công thức:

M = 246



VII.2. Tính chất:

Bột tinh thể màu trắng hơi vàng, không mùi, vài phẩm thương mại có mùi đặc trưng, $d = 1,13 - 1,20$ tùy theo phẩm thương mại. SUPER ACCELERATEUR 5010. T^0_{nc} : $150^{\circ}C$. ACCELERATOR PP T^0_{nc} : $165^{\circ}C$, ACCELERATOR 552 T^0_{nc} : $167^{\circ}C$. Tan trong nước và ethanol. Tan ít trong acetone và ét-xăng (dầu mỡ). Tan nhiều trong benzene và chloroform.

Bảo quản yêu cầu kín, tránh chứa trong thùng kim loại, tránh nóng và ánh sáng, oxygen khí trời, ẩm độ, gây biến đổi thành tính không tan trong nước.

VII.3. Tác dụng:

Pentamethylene dithiocarbamate piperidine có 3 tác dụng:

a. Xúc tiến lưu hóa cao su, loại trung tính, thuộc nhóm dithio-carbamate tan trong nước, có hiệu quả kể từ nhiệt độ bình thường và trở nên cực nhanh ở nhiệt độ kể từ $60^{\circ}C$. Như vậy chỉ thích hợp pha trộn vào các hỗn hợp latex sử dụng ngay tức thời.

b. Tăng hoạt rất mạnh cho các chất gia tốc nhóm thiazole và thiuram. Phối hợp với nhóm thiazole cho sản phẩm có chất lượng tốt hơn. Tác dụng này có hiệu quả với lượng dùng cực thấp.

c. Hóa dẻo cao su tổng hợp polychloroprene (neoprene):

- ♦ Chất phụ trợ: Oxyt kẽm cần thiết sử dụng để hiệu quả trộn vụn. Acid stearic không cần thiết.

- ♦ Đặc tính của hỗn hợp cao su và latex:

- Ở hỗn hợp sống: khuếch tán tốt trong cao su khô nhưng không an toàn sử dụng. Cần phải nhồi cán 2 hỗn hợp riêng biệt, trong đó một hỗn hợp có chất này nhưng không có lưu huỳnh, và ngược lại, cho chế tạo dung dịch keo tự lưu (khi đó pha hai dung dịch lại). Đối với latex cần phải làm lạnh và sử dụng tức thời.

- Ở hỗn hợp lưu hóa: cho độ chịu lão hóa tốt dùng đúng lượng lưu huỳnh và chất gia tốc này, thực hiện lưu hóa không quá mức

tối hảo. Không ảnh hưởng màu sắc, chế tạo được sản phẩm màu tươi, màu trắng.

Cũng như mọi chất dithiocabamate tan trong nước, có thể thực hiện lưu hóa sản phẩm cao su mỏng ngâm ở nước sôi có chứa chất này. Tuy nhiên khác biệt với các chất tan trong nước khác như diethyl dithiocarbamate sodium, dibutyl dithiocarbamate sodium, v.v... thích hợp cho chế tạo hỗn hợp latex nhúng khi sự đông đặc được áp dụng theo lối để khô đơn thuần, bởi tác dụng của penta methylene dithiocarbamate piperidine quá mạnh.

VII.4. Lượng dùng: (% đối với trọng lượng cao su khô)

- ♦ Dùng như chất gia tốc chính: 0,25 – 1% (lưu huỳnh 0,5 – 2,5%) có oxy kềm 1–5%.
- ♦ Dùng như chất tăng hoạt: 0,02–0,1%
- ♦ Dùng như chất hóa dẻo polychloroprene: 0,1–2%

VII.5. Chất có tác dụng gia tốc tương tự:

– Cyclohexyl amonium cyclohexyl dithiocarbamate (LATAAC: Du Pont de Nemours Ltd., VULKACIT 774 (Bayer), v.v...)

– Diethylamine diethyldithiocarbamate (SUPER ACCELERATEUR 3010) (Rhône Poulenc v.v...)

VII.6. Chất cùng nhóm có tác dụng yếu hơn:

– Diethyl dithiocarbamate sodium (SUPER ACCELATEUR 1500 Rhône Poulenc), NOCCELER SDC (Ouchi Shinko Chem. Ind. v.v...).

– Dibutyl dithiocarbamate sodium (SUPER ACCELATEUR 4.000, Rhône Poulenc – TEPIDONE: Du Pont de Nemours, ACCELERATOR TP, Kawaguchi Chem. Ind...)

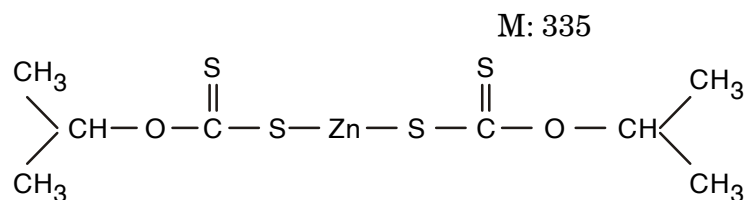
VIII. ISOPROPYLXANTHATE KẼM

VIII.1. Tên thương mại:

SUPER ACCELERATEUR 6005 (Rhône Poulenc)

ACCELERATEUR RAPIDE 5R (Saint Denis). v.v...

VIII.2. Công thức:



VIII.3. Tính chất:

Bột màu trắng hay trắng hơi vàng, mùi tỏi đặc biệt. $d = 1,10$.
 $T^{\circ}\text{nc}$: 160°C - Không tan trong nước và các dung môi hữu cơ thông dụng. Tan ít trong cồn và acetone.

Cần bảo quản chứa trong thùng kín, tránh nóng.

VIII.4. Tác dụng:

Isopropylxanthate kẽm là chất tiêu biểu cho nhóm xanthate trung tính có tác dụng gia tốc lưu hóa cực nhanh cho latex cao su thiên nhiên ngay từ nhiệt độ bình thường, do đó chỉ dùng (ở dạng khuếch tán trong nước) cho chế biến hỗn hợp latex sử dụng tức thời hay chế tạo dung dịch keo tự lưu từ cao su khô theo phương pháp hòa 2 dung dịch riêng biệt.

Đối với cao su tổng hợp butadiene-styrene thì tác dụng gia tốc yếu hơn.

- ♦ Chất phụ trợ: Oxyt kẽm cần thiết dùng để tác dụng tiến triển tốt.

- ♦ Đặc tính cao su lưu hóa: Độ lão hóa tốt khi tính đúng lượng dùng lưu huỳnh và chất này có chất kháng lão hiện diện. Mùi tỏi biến mất sau khi lưu hóa. Do không ảnh hưởng màu sắc, nên dùng được cho chế biến sản phẩm màu tươi, màu trắng.

- ♦ Chất tăng hoạt: Bis-butylxanthogen, cyclohexylamine hay các amine hoạt hóa khác.

VIII.5. Lượng dùng: (% đối với trọng lượng cao su khô chứa trong latex hay dung dịch)

- 0,5 - 2% (lưu huỳnh dùng từ 0,5- 2% + ZnO 2-4%)

VIII.6. Chất có tác dụng tương tự:

- Ethylxanthate kẽm (XANTHOPONE: Naugatuck thuộc U.S. Rubber Ltd.)

- Butylxanthate kẽm (ZBX: Naugatuck...)

- *Ghi chú:* Nhóm xanthate tan trong nước, tiêu biểu là Isopropylxanthate sodium (ACCELERATEUR SOLUBE LAT-5: Saint Denis - SUPER ACCELERATEUR 6.000 Rhône Poulenc,...) hiệu quả gia tốc lưu hóa tương tự Isopropylxanthate kẽm, nhưng chỉ dùng cho latex bởi tính tan trong nước và không tan trong các dung môi hữu cơ thông dụng.

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⁾: $= 0,646 \text{ cal}^{\circ}\text{C}.\text{cm}^3$. 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)

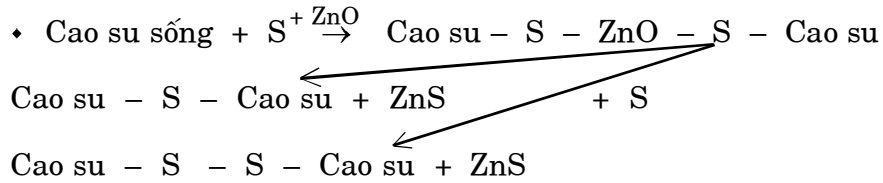
	Chính phẩm	Thứ phẩm
1. Dạng	Bột màu trắng	Bột màu trắng hơi xám
2. Ẩm độ, tối đa	0,5%	0,5%
3. Giữ lại ở rây 200 mesh	0	0
– Giữ lại ở rây 300 mesh, tối đa	1%	1%
4. Acid, tối đa	0,1%	0,1%
5. Không tan trong HCl loãng, tối đa	0,1%	0,1%
6. Hàm lượng ZnO tối thiểu	99%	97%
7. Hàm lượng Pb và Cd, tối đa	0,1%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

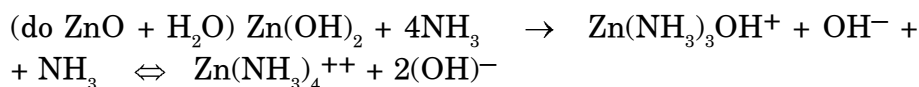
b. Đo tốc độ trầm lắng của nó ở thể khuếch tán trong nước (tỉ trọng ZnO cao) bởi một số hỗn hợp latex thường được để yên ít nhất là 24 giờ cho tan bột và đôi khi tồn nhiều ngày.

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 sắc 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 – T^0_{nc} : 69,6°C – T^0_s : 291°C (100mmHg). Tan trong ether, chloroform, benzene, CCl_4 , CS_2 , 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.)

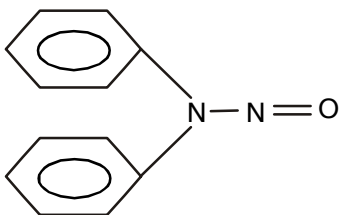
VULKALENT A: (Bayer)

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...

CHƯƠNG XIV

CHẤT PHÒNG LÃO CHO CAO SU LƯU HÓA

A. ĐỊNH NGHĨA:

Chất phòng lão còn gọi là chất kháng lão có chức năng cản trở hay giảm tối thiểu sự hư hỏng của cao su lưu hóa.

Sự hư hỏng thể hiện qua sự biến đổi giảm mất các đặc tính ban đầu, thường đưa đến hiện tượng “chảy nhão”.

B. PHÂN BIỆT:

Theo các yếu tố gây hư hỏng cao su, chất phòng lão được chia thành 3 nhóm chính:

I. Kháng oxygen:

Kháng lại oxy hóa cao su ở các điều kiện tồn trữ và sử dụng khi không tiếp xúc trực tiếp với nắng.

Trì hoãn sự biến đổi giảm mất đặc tính toàn khối đã đạt tốt và hiện tượng chảy nhão của cao su đã lưu hóa.

II. Kháng kim loại Cu và Mn:

Kháng lại tác dụng xúc tác quá trình oxy hóa phân hủy cao su của đồng (Cu) hay mangan (Mn).

Cản trở sự biến mất nhanh các đặc tính toàn khối đã đạt được tốt và chảy nhão nhanh của cao su lưu hóa.

III. Kháng quang hủy và ozone:

Kháng oxy hóa hay ozone hóa cao su ở các điều kiện tiếp xúc ánh nắng mặt trời hay không khí liên tục.

Cản trở hiện tượng chảy nhão, hóa cứng hay xuất hiện các đường rạn nứt ở bề mặt cao su.

Phân biệt các đường rạn nứt xuất hiện:

- Hỗn loạn: do ánh nắng tác dụng.
- Song song với nhau: do ozone tác dụng.
- Hỗn loạn + song song: ánh nắng + O₃.

Để kháng quang hủy và ozone có thể áp dụng một trong hai cách:

- Phòng kháng hóa học: sử dụng chất phòng lão chuyên biệt tạo ra phản ứng hóa học.
- Phòng kháng vật lý: sử dụng các loại sáp tạo ra một lớp váng mỏng, cô lập cao su với khí trời.

C. SỰ PHÒNG KHÁNG PHỐI HỢP:

Tùy theo yêu cầu sản phẩm cao su chế biến mà cần thiết phải có sự phòng lão thích hợp, thường là phối hợp để hiệu quả đạt tối ưu. Chẳng hạn, mặt hàng vỏ xe (lốp) vận tải là sản phẩm tiêu dùng ngoài trời chịu những điều kiện đặc biệt, hỗn hợp cao su mặt ngoài có sự phòng lão tối hảo nhất là có đầy đủ các yếu tố sau đây:

I. Kháng oxygen: có đặc tính:

- Kháng lão hóa ở điều kiện bình thường.
- Kháng nhiệt lão hóa: nhiệt ngoại phát sinh do sự cọ xát với mặt đường và nhiệt nội phát sinh giữa các phân tử cao su cọ xát với nhau liên tục qua trọng tải nén ép.
- Kháng sự rạn nứt (ở hông) do sự uốn gấp tái diễn liên tục qua trọng tải nén ép.
- Kháng oxygen đặc biệt: tái lập các cầu nối giữa các phân tử cao su bị đứt trong quá trình hư hỏng do sự oxy hóa.

II. Kháng Cu và Mn: vô hiệu hóa tác dụng xúc tác oxy hóa của chúng khi sử dụng chất độn kinh tế có tính chịu mài mòn cho cao su: tinh đất đỏ, sét kaolin cực mịn.

III. Kháng quang hủy và ozone theo lối phòng kháng vật lý.
Đó là nguyên nhân mà trên thị trường có nhiều sản phẩm thương mại là hỗn hợp các chất phòng lão.

D. NHỮNG CHẤT PHÒNG LÃO SỬ DỤNG PHỔ BIẾN:

1. PHENYL- β -NAPHTHYLAMINE

1.1. Tên thương mại

PERMANAX: Rhône Poulenc

ANTIOXYGÈNE: E.I Du Pont de Nemours

AGE RITE POWDER: R.T. Vanderbilt

STD: Benson Process Dnuineering

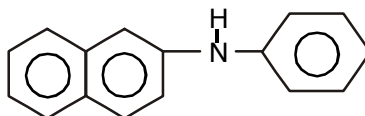
ANTIOXYDANT PBN: Monsanto Chemical

VULKANOX PBN: Bayer

ANTIOXYDANT D hay ANTAGE D: Kawaguchi Chem. Ind

ANTIOXYDANT D hay NOCRAC D: Ouchi Shinko Chem. Ind. v.v...

1.2. Công thức



1.3. Tính chất

Dạng bột hay vảy cá màu xám hồng hay xám nhạt (nguyên thủy là màu trắng đổi màu khi gặp ánh sáng và không khí). Không tan trong nước, tan vừa phải trong xăng và cồn. Dễ tan trong chloroform, benzene, acetone và carbon disulfide. Các sản phẩm thương mại hơi khác biệt nhau về tỉ trọng (d : 1,18 – 1,24) và nhiệt nóng chảy (T°_{nc} : 102 – 106°C).

1.4. Tác dụng

Thuộc nhóm amine, có tác dụng phòng lão cho sản phẩm cao su lưu hóa chế biến từ cao su, latex thiên nhiên hay tổng hợp. Có hiệu quả kháng oxygen:

- a. Ở điều kiện bình thường: kháng lão hóa tự nhiên rất tốt.
- b. Ở điều kiện tiếp xúc nhiệt nóng: kháng nhiệt lão hóa rất tốt.
- c. Ở điều kiện động: trì hoãn nứt rạn (do sự uốn gập tái diễn liên tục) rất tốt.

Tuy nhiên không có hiệu quả kháng đồng, kháng quang hủy và kháng O₃.

1.5. Đặc tính trong hỗn hợp cao su latex

– Ở hỗn hợp sống. Lưu ý không có chức năng phòng lão lại tăng tốc độ lão hóa cao su sống. Cần thiết nhồi cán hỗn luyện thật kỹ, hoặc tán nghiền với nước thật mịn để có độ phân tán tốt trong cao su hay latex.

– Ở hỗn hợp lưu hóa:

+ Tăng hoạt nhẹ cho chất gia tốc lưu hóa DOTG ở các hỗn hợp cao su không phải là cao su thiên nhiên, như cao su butadiene–styrene và polychloroprene.

+ Trì hoãn lưu hóa rất ít trong hỗn hợp cao su polychloroprene.

+ Gây biến đổi màu sắc của các hỗn hợp màu trắng hay màu nhạt và hóa nâu sản phẩm phơi ra ánh nắng. Do đó thích hợp cho phòng lão các sản phẩm màu đen và sậm màu. Trường hợp sản phẩm màu tươi sử dụng nơi bóng mát cần có hàm lượng thấp.

+ Lượng dùng cao hơn giới hạn tối đa, thậm trọng hiện tượng di chuyển ra mặt ngoài sản phẩm.

+ Đối với các phẩm phải tiếp xúc với ánh nắng mặt trời như vỏ xe (lốp), ống nước hay trong chế biến có nguồn truyền nhiễm độc như chất độn vô cơ rẻ tiền (bột đất, CaCO₃, chỉ sợi, v.v...) cần phối hợp với chất phòng lão có hiệu quả kháng quang hủy hay

kháng đồng, hay phối hợp với cả hai.

+ Sự thay đổi màu của PBN không ảnh hưởng hiệu quả tác dụng.

1.6. Lượng dùng: 0,5 – 2% đối với trọng lượng cao su khô hay 0,25 – 1% phối hợp với chất phòng lão khác.

1.7. Ứng dụng

Chế biến các mặt hàng cơ bản là cao su có tính chịu nhiệt, chịu các điều kiện về động lực: phụ tùng cao su kỹ thuật cho các loại máy, dây courroie, dây điện, vỏ xe (lốp) các loại, ruột xe (săm), nòng ruột cao su (boyau), v.v...

1.8. Chất có hiệu quả tương tự

+ Phenyl- α -naphthylamine (NEOZONE A PELLETS: Du Pont de Nemours) – ANTIOXYGENE: Saint Denis – ANTIOXYDANT PAN: Bayer – ANTIOXYDANT PA hay NOCRAC PA: Ouchi Shinko – ANTIOXYDANT A hay ANTAGE A (nhựa): Kawaguchi – ANTIOXYDANT C hay ANTAGE C (bột, Kawaguchi v.v...) Tan trong cao su và nhiệt nóng chảy khoảng 50°C, do đó có thể sử dụng lượng cao hơn đến 4% cho trường hợp thật đặc biệt.

+ Polymer 2,2,4-trimethyl dihydroquinoline (PERMANAX 45 Rhône Poulenc, FLEXTOL B, ANTIOXYDANT PA: Saint Denis, NONOX B Imperial Chem. Ind. v.v...): các sản phẩm thương mại khác biệt nhau về độ đa phân hóa có ảnh hưởng tới tính chất và tác dụng thuộc nhóm hóa học cetone-amine.

+ Chất phản ứng giữa acetone và diphenylamine (ANTIOXYGENE PCL: Saint Denis, SANTOFLEX DPA: Monsanto: B.L.E 25 AMINOX: Naugatuck, AGERITE SUPERFLEA: R.T. Vanderbilt, v.v...): các sản phẩm thương mại khác biệt nhau về điều kiện phản ứng hóa học. Thuộc nhóm cetone-amine.

+ Aldol naphthylamine thuộc nhóm aldehyde-amine, kháng O₂ rất tốt, nhất là nhiệt lão hóa. Tuy nhiên không có hiệu quả

kháng nứt rạn do sự uốn gập tái diễn liên tục. Do sử dụng phổ cập không có hiệu quả kháng tác nhân gây hư hỏng khác và cũng hóa nâu sản phẩm ra ánh nắng nên tạm xếp vào nhóm tương tự. Phẩm thương mại có 2 dạng. Dạng nhựa cây dễ phân hóa trong cao su khô (AGERITE RESIN: Vanderbilt, ANTIOXYDANT AN: Bayer, ANTIOXYDANT A hay ANTAGE A: Kawaguchi, ANTIOXYGENE RES: Saint Denis, v.v...) Dạng bột thích hợp cho latex: ANTIOXYDANT AP: Bayer – ANTIOXYDANT C hay ANTAGE C: Kawaguchi, ANTIOXYGENE INC (T⁰nc thấp) ANTIOXYGENE RA (T⁰nc cao), Saint Denis, v.v...)

2. PHENYL CYCLOHEXYL-P-PHENYLENEDIAMINE

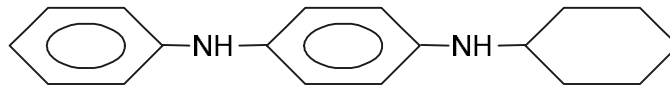
2.1 Tên thương mại:

FLEXZONE 6H: Naugatuck Chem. thuộc U.S. Rubber Cty

ANTIOXYDANT 4010: Bayer

ANTIOXYDANT 810 hay NOCRAN 811: Ouchi Shinko Chem. Ind. v.v....

2.2 Công thức:



2.3 Tính chất:

Bột màu xám trắng hay xám tím, sậm màu khi gặp không khí và ánh sáng. d:1,29. T⁰nc: 110–115°C. Không tan trong nước. Tan ít trong xăng. Tan trong benzene, ethanol, acetone, tetrachloro carbon, methyl chloride, ethyl acetate, ethyl chloride.

2.4 Tác dụng:

Phòng lão cho sản phẩm cao su lưu hóa chế biến từ cao su, latex thiên nhiên hay tổng hợp, có hiệu quả:

1. Kháng oxygen:

- a. – Ở điều kiện bình thường: kháng lão hóa tự nhiên tốt.
- b. – Ở điều kiện tiếp xúc nhiệt nóng: kháng nhiệt lão tốt.
- c. – Ở điều kiện động: giảm nứt rạn (do sự uốn gập tái diễn liên tục) tốt.

2. Kháng Cu và Mn: tốt.

3. Kháng ozone rất tốt.

Hiệu quả kháng oxygen so với phenyl- β -naphthylamine kém hơn nhưng có đặc tính kháng đồng và ozone nên rất thường sử dụng phối hợp với PBN để bổ chỉnh tác dụng và phòng lão hoàn hảo hơn.

Trường hợp kháng ánh nắng + ozone hoàn hảo nhất, nên sử dụng phối hợp với chất sáp (như sáp paraffin chẳng hạn) để tạo lớp váng mỏng cô lập cao su và khí trời qua sự di chuyển của sáp ra mặt ngoài.

Đặc tính của hỗn hợp cao su latex:

– Ở hỗn hợp sống: Độ khuếch tán trong cao su tốt, nhưng cũng cần thực hiện nhờ cán kỹ và tán nghiền thật mịn với nước cho trường hợp latex. Không có tác dụng phòng kháng lão cho cao su sống như trường hợp PBN hay PAN.

– Ở hỗn hợp lưu hóa, có tác dụng: Tăng hoạt lưu hóa gây cứng sản phẩm rất nhẹ. Chủ yếu không bị di chuyển ra mặt ngoài sản phẩm và không biến đổi màu sản phẩm khi tiếp xúc với vật khác và không ra nắng lâu. Hỗn hợp có chất phòng lão này tránh tiếp xúc với các chất oxy hóa nhanh hay dung dịch chứa muối sắt gây lem bẩn màu xanh dương.

Do có hiệu quả kháng đồng, thích hợp dùng cho hỗn hợp độn với chất vô cơ rẻ tiền nhiễm kim loại độc Cu, Mn (bột đất CaCO₃, v.v...)

Lượng dùng: 0,5 – 2% đối với trọng lượng cao su hay 0,25 – 1% khi phối hợp với chất phòng lão khác.

2.5. Ứng dụng: Phối hợp với chất phòng lão khác nhất là

PBN, PAN cho chế biến mặt hàng chịu nhiệt + chịu các điều kiện bất lợi về cơ tính như lốp (vỏ) xe, dây courroie, phụ tùng cao su kỹ thuật các loại máy v.v...

2.6. Chất có hiệu quả tương tự:

- Diphenyl-p-phenylene diamine (T.Z.F: Naugatuck - AGERITE DPPN: R.T Vanderbilt - v.v...)

- N - isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine (FLEXZONE 3 C Naugatuck v.v...)

- N-phenyl-N'-(1, 3-dimethyl butyl)-p-phenylene diamine (FLEXZONE 7L: Naugatuck v.v...)

3. DINAPHTHYL - P - PHENYLENE DIAMINE: DNPĐ

3.1. Tên thương mại:

SANTOWHITE KI: Monsanto Chem.

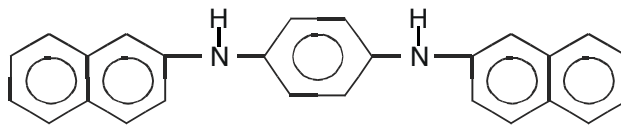
AGERITE WHITE: R.T Vanderbilt

ANTIOXYDANT DPN: Bayer

ANTIOXYDANT WHITE hay NOCRAC WHITE: Ouchi Shinko Chem. Ind.

v.v...

3.2. Công thức:



3.3. Tính chất:

Bột màu xám nhạt hay xám nâu nhạt, gặp không khí sậm màu. Tỷ trọng d: 1,25. T⁰_{nc}: 220 - 225°C. Không tan trong nước, tetrachloro carbon, xăng. Tan ít trong cồn, ethyl acetate, methylene chloride, benzene. Tan trong acetone.

3.4. Tác dụng: Phòng lão cho sản phẩm cao su lưu hóa chế biến từ cao su, latex (thiên nhiên, tổng hợp) có hiệu quả:

1. Kháng oxygen:

- a. Ở điều kiện bình thường: kháng lão tự nhiên khá tốt.
- b. Ở điều kiện tiếp xúc nóng: kháng nhiệt tốt.

2. Kháng Cu và Mn rất tốt:

Hiệu quả kháng oxygen so với diphenyl-p-phenylenediamine tương đương nhưng hơi kém hơn phenyl naphthylamine, do đó có thể phối hợp sử dụng để tác dụng phòng lão, được bổ chỉnh qua hiệu quả kháng đồng mạnh, kết quả đạt tối đa về chịu nhiệt và lão hóa.

Chủ yếu là chất phòng lão, không ảnh hưởng đến màu sắc sản phẩm tiêu dùng nơi bóng mát thích hợp cho chế biến hỗn hợp màu trắng và màu tươi, do đó một số phẩm thương mại có chữ "trắng" (White). Trong trường hợp này phối hợp với chất kháng oxygen đặc biệt 2-mercaptobenzimidazole (hay muối kẽm của chất này), tác dụng phòng lão tối đa.

Lưu ý: không sử dụng cho chế biến mặt hàng tiếp xúc với thực phẩm.

3.5. Lượng dùng: tương tự phenyl cyclohexyl-p-phenylenediamine.

3.6. Chất có hiệu quả tương tự:

- N-phenyl-N'-(p-toluene sulfonyl)-p-phenylene diamine (ARANOX: Naugutuck,...)

4. 2,6-DITERTBUTYL-4-METHYL PHENOL (2,6-ditertbutyl-p-cresol; 2,6-Ditertbutyl-p-hydroxytoluene)

4.1. Tên thương mại:

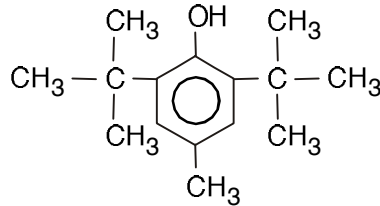
IONOL: Shell Chem.

AMOCO 533 ANTIOXIDANT: Amoco

TENEMENE 3: Eastman

v.v....

4.2. Công thức:



4.3. Tính chất:

Dạng tinh thể hay vảy màu trắng hơi có mùi phenol. $d: 1,04$.
 $T^{\circ}_{nc}: 69 - 75^{\circ}\text{C}$. Thuộc nhóm hợp chất phương hương hydroxyl.

4.4. Tác dụng:

Phòng lão cao su (thiên nhiên và butadiene–styrene) có hiệu quả kháng oxygen ở điều kiện bình thường và nhiệt lão hóa tốt.

– Chủ yếu thường dùng phòng lão cao su sống (crêpe, tờ). Đây là điểm khác biệt lớn so với đa số các chất phòng lão sử dụng cho cao su lưu hóa có khuynh hướng xúc tác lão hóa cao su sống.

– Đối với sản phẩm lưu hóa chế biến từ cao su hay latex cũng có tác dụng phòng lão nhưng kém hơn phenyl- β -naphthylamine. Nhưng đặc biệt không biến đổi màu sắc sản phẩm dưới ảnh hưởng của ánh nắng mặt trời. Do đó thích hợp cho chế biến sản phẩm màu trắng hay màu tươi. Trường hợp cần đạt kết quả tối đa nên phối hợp với chất kháng oxygen đặc biệt mercaptobenzimidazole.

4.5. Lượng dùng: 0,5 – 4% đối với trọng lượng cao su khô.

4.6. Chất có hiệu quả tương tự:

– Ditertbutyl hydroquinone (SANTOVAR O: Monsanto Chem. Cty, v.v...)

– Ditertamyl hydroquinone (SANTOVAR A: Monsanto, v.v...)
ANTIOXYDANT DAH hay ANTAGE DAH: Kawaguchi Chem. Ind.

5. MERCAPTOBENZIMIDAZOLE: MB

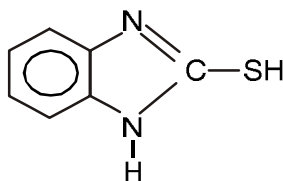
5.1. Tên thương mại:

ANTIOXYGENE MB: Saint Denis

PERMANAX 21: Rhône Poulenc

ANTIOXYDANT MB hay ANTAGE MB: Kawaguchi. Ind. v.v...

5.2. Công thức:



5.3. Tính chất: Bột màu trắng hay trắng hơi xám, không mùi, vị đắng. Tỷ trọng d: 1,42, T⁰_{nc}: 280 – 300°C vừa bị nhiệt phân. Không tan trong nước và chloroform. Tan ít trong xăng và benzene. Tan khá trong cồn.

5.4. Tác dụng: Trong chế biến sản phẩm tiêu dùng từ cao su khô hay latex, mercaptobenzimidazole có 4 tác dụng:

1. Chủ yếu phòng lão cho cao su lưu hóa có hiệu quả kháng oxygen đặc biệt (antioxidant “désactiveur”) và kháng đồng (Cu).

2. Trì hoãn mạnh chất xúc tiến lưu hóa cực nhanh nhóm dithiocarbamate.

3. Xúc tiến lưu hóa cao su tổng hợp polychloroprene.

4. Nhiệt đông đặc latex ở 80 – 170°C, nhất là ở latex ổn định hóa với NH₃.

– Khác với đa số chất phòng lão kháng oxygen khác có năng lực trì hoãn sự hấp thụ oxygen của cao su lưu hóa, MB có năng lực kỳ diệu là tái lập các cầu nối giữa các phân tử cao su bị đứt trong vòng lão hóa. Đó là nguyên nhân thường dùng phối hợp với các chất phòng lão khác để hiệu quả đạt tối đa, nhất là sự kháng nhiệt và kháng Cu, Mn.

– Tác dụng trì hoãn chất gia tốc nhóm dithiocarbamate có ích cho cao su sống, giảm được nguy hiểm lưu hóa sớm hỗn hợp cán luyện, vừa có đặc tính kháng lão về sau.

– So với các chất thụ nhiệt đông đặc latex khác, MB có ưu điểm là có thể dùng cho các hỗn hợp latex độ khá cao, hỗn hợp latex (cùng có hóa chất khác) đủ ổn định suốt thời gian khá lâu và không cần phải loại trừ chất thụ nhiệt sau khi đông đặc, khi đó có cả chức năng phòng lão.

– Chất phụ trợ: Mọi hoạt tính của MB đều cần có ZnO phụ trợ.

– Đặc tính của hỗn hợp cao su latex:

- Ở hỗn hợp sống: MB phân tán rất tốt do hòa tan được trong cao su. Trường hợp latex, cần tán nghiền với nước để đạt độ mịn như mọi hóa chất khác. Lưu ý: MB có tính acid yếu, do đó cần dùng chất ổn định tốt cho hỗn hợp latex có MB.

- Ở hỗn hợp lưu hóa: MB tăng hoạt các chất gia tốc lưu hóa baz (DPG), trì hoãn nhẹ chất gia tốc acid (MBT v.v...) và không có tác dụng với chất gia tốc trung tính nhóm thiuram (riêng dithiocarbamate lại có tính trì hoãn).

Do có nhiều tác dụng với cao su và chất khác, ta nên lợi dụng triệt để nhằm có sự phòng kháng tốt tối đa, đặc biệt là tính kháng nhiệt, nhất là hỗn hợp cao su hay latex lưu hóa với chất “thiuram polysulfur” không dùng lưu huỳnh, phối hợp với chất phòng lão kháng nhiệt khác.

Bởi tính không ảnh hưởng màu sắc sản phẩm kể cả phơi ra ánh nắng, đặc biệt thích hợp cho phòng lão các sản phẩm màu trắng hay màu tươi, cũng như tính kháng Cu, Mn được chất vô cơ rẻ tiền nhiễm kim loại độc này như: bột đất, sét kaolin, v.v...

Đối với sản phẩm cao su trong suốt, cần hạ thấp lượng dùng 0,5% đối với trọng lượng cao su khô, để tránh gây đục sản phẩm.

5.5. Lượng dùng:

– Dùng như chất phòng lão chính:

Kháng O₂ đặc biệt: 0,5 – 3%

Kháng Cu, Mn: 0,5 – 2%

– Dùng như chất phòng lão phụ trợ: 50 – 100% đối với lượng chất phòng lão chính.

– Dùng như chất trì hoãn tác dụng của chất gia tốc nhóm dithiocarbamate 0,5 – 1,5%.

– Dùng trong latex (có tác dụng thụ nhiệt đông latex): 0,5 – 1,5%

5.6. Chất có hiệu quả tương tự:

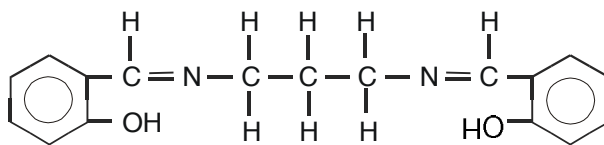
– Muối kẽm Mercaptobenzimidazole (PERMANX Z 21: Rhône Poulenc, ANTIOXYGENE MBTZ: Saint Denis, v.v...) ít ảnh hưởng tới chất xúc tiến lưu hóa khác và độ ổn định latex kém hơn MB...

6. DISALICYLAL PROPYLENE DIAMINE-1,3 (*N, N'*-disalicyliden - 1,3 - diamine propan).

6.1 Tên thương mại:

COPPER INHIBITOR (50,65 X. 812-L): E.I. du Pont de Nemours v.v...).

– Công thức:



6.2 Tính chất:

Chất lỏng, màu hổ phách, mùi đặc trưng. d: 1,03. Tránh tiếp xúc với da.

6.3. Tác dụng:

Phòng lão chuyên kháng đồng (Cu) và mangan (Mn) tức là kháng lại tác dụng xúc tác oxy hóa cao su của các kim loại này cho cao su thiên nhiên, cao su butadiene–styrene và polychloroprene, không có hiệu quả kháng oxygen, ánh nắng và ozone.

Đồng hay mangan ở dạng hại nhất cho cao su là stearate đồng (oxyt đồng + acid stearic), resinate đồng. Kế đến là sulfate, chloride, acetate, sulfide đồng. Các muối đồng còn hại hơn nữa khi có chất dầu hay chất khuếch tán hóa giúp chúng dễ khuếch tán trong cao su. Nguồn truyền Cu, Mn vào cao su chủ yếu là những chất độn vô cơ rẻ tiền như: sét kaolin, bột đất các loại, CaCO_3 và loại chỉ sợi, v.v... hoặc hóa chất có hàm lượng Cu hay Mn cao, hoặc cao su tiếp xúc trực tiếp với đồng. Đó là nguyên nhân các dụng cụ, thiết bị sản xuất mặt hàng cao su không thể bằng đồng và hỗn hợp chủ cao su tinh đất sớm bị chảy nhão.

Sự phòng kháng của disalicylal propylene diamine qua phản ứng với đồng hay mangan hiện diện trong cao su thành hợp chất có tính bền hóa học lớn, che khuất và tan ít trong cao su. Như vậy trường hợp chế biến sản phẩm có lượng bột đất cao vượt quá hàm lượng 0,01% Cu và 0,005% Mn hay có tiếp xúc với Cu như vỏ bọc dây điện, cần thiết phải sử dụng nó hoặc chất kháng oxygen có hiệu quả kháng đồng tương tự.

Lưu ý: disalicylal propylene diamine có tác dụng tăng hoạt lưu hóa cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên có chất gia tốc nhóm thiazole, thiazolin và thiuram. Do có tính kích thích rất da, sử dụng cần thận trọng tránh tiếp xúc trực tiếp và tránh hơi bụi bốc lên. Gây biến đổi nhẹ màu sắc cao su lưu hóa, thận trọng cho chế biến màu tươi và không thể dùng cho chế biến mặt hàng tiếp xúc thực phẩm.

6.4. Lượng dùng (% đối với khối lượng cao su khô).

– Cao su thiên nhiên: 0,3 – 1,5%

- Cao su tổng hợp butadiene–styrene: 0,3 – 1,75%
- Cao su tổng hợp polychloroprene: 0,3 – 1,25%
- Latex các loại: 0,3 – 0,75% (đổi thành dạng nhũ tương)

7. DIBUTYL DITHIOCARBAMATE NIKEL

7.1. Tên thương mại:

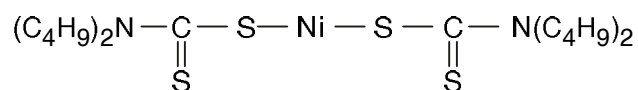
NBC: E.I Du Pont de Nemours

ANTIOXIDANT NBC hay ANTAGE NBC: Kawaguchi Chem. Ind.

BTN – HENLEY: Henley

v.v...

7.2. Công thức:



7.3. Tính chất: Bột màu xanh lá cây sậm, không mùi. d: 1,26, T⁰_{nc}: 86°C. Độ bốc cháy 263°C. Tránh tiếp xúc với da.

7.4. Tác dụng: Trong chế biến sản phẩm tiêu dùng có tác dụng:

1. Kháng quang hủy ozone phòng sự nứt rạn ở điều kiện tĩnh hay động cho cao su tổng hợp butadiene–styrene phơi ra ánh nắng mặt trời. Không có hiệu quả kháng oxygen. Giúp nâng cao độ chịu thời tiết rất tốt.

2. Trì hoãn sự hóa nâu cho cao su tổng hợp chloroprene khi phơi ra ánh nắng.

3. Gia tốc lưu hóa cực nhanh cho cao su thiên nhiên. Tuy nhiên, do nó làm suy yếu tính chịu lão hóa của sản phẩm nên hiếm khi dùng với tác dụng này.

Trong sự phòng kháng quang hủy, các chất kháng oxygen phổ biến PBN lại gia tốc tiến trình hư hỏng sản phẩm khi phơi ra nắng, kể cả có dùng chất lưu hóa nhóm polysulfur thiuram. Trong khi đó dibutyl dithiocarbamate Ni có hoạt tính kháng

quang hủy khá nhanh, mà cơ chế phản ứng chưa hiểu rõ. Chỉ có các giả thiết đưa ra được công nhận nhiều nhất là tác dụng tạo ra như màn ảnh phản chiếu các bức xạ qua phản ứng hóa học, nhất là cao su butadiene–styrene có chất kháng quang hủy độn với khói carbon đen, do tính hóa mờ tia sáng của phẩm này (sắc tố trắng mặc dù có khả năng phản chiếu cao, nhưng không bảo vệ cao su được do tính hóa mờ yếu).

Ở hỗn hợp cao su chloroprene, dibutyl dithiocarbamate Ni có ảnh hưởng trì hoãn nhẹ lưu hóa và làm suy yếu tính chất chịu lão tốt, do đó cần có chất phòng lão thích hợp.

Ở hỗn hợp cao su butadiene–styrene, chất này truyền màu xanh của nó, do đó cần thận trọng dùng cho hỗn hợp màu trắng và màu tươi.

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

– Dùng như chất kháng quang hủy cao su butadiene–styrene.

Sản phẩm màu trắng: 0,1 – 0,25%

Sản phẩm màu tươi: 0,1 – 0,5%

Sản phẩm màu đen hay sậm màu: 0,5 – 1%

– Dùng như chất trì hoãn hóa nâu cao su chloroprene: 0,5 – 1%.

8. SÁP PARAFIN

8.1. Tính chất: Dạng khối, phiến, tinh thể trắng trong. $d: 0,85 - 0,91$. $T^0_{nc}: 45 - 62^{\circ}C$. Sôi trên $300^{\circ}C$. Cấu tạo chủ yếu là hydro carbon no chuỗi thẳng. Không tan trong nước. Tan trong ether và cồn nóng, chloroform, tinh dầu thông, carbon disulfide. Acid và baz không ăn mòn. Sử dụng cần tán nghiền hay gọt mỏng.

8.2. Tác dụng: Trong chế biến sản phẩm cao su lưu hóa, sáp paraffin có hai tác dụng chính:

1. Hóa dẻo yếu cho cao su (thiên nhiên, tổng hợp) hỗn luyện giúp cho hỗn hợp cao su tránh dính trục máy nhồi, máy cán, vis máy đùn ép.

2. Phòng kháng quang hủy và ozone gián tiếp cho cao su lưu hóa do sự di chuyển kết tinh ở mặt ngoài sản phẩm thành một lớp váng rất mỏng. Không có hiệu quả kháng oxygen và Cu, Mn.

Toàn bộ chức năng của sáp paraffin có được do tính hòa tan ít trong cao su, thích hợp cho chế biến sản phẩm qua định hình đùn ép (ruột xe, dây thun khoanh, ống dẫn nước v.v...), kháng quang hủy, O₃ cho sản phẩm hoàn tất lưu hóa.

– Đối với hỗn hợp cao su sống sáp paraffin phân tán tốt, do có độ nóng chảy thấp.

– Đối với hỗn hợp latex, cần biến đổi thành dạng nhũ tương chung với acid stearic (qua máy đánh) hoặc thay thế là dầu paraffin.

– Đối với hỗn hợp lưu hóa: sáp paraffin làm giảm lực kéo đứt, và lực định dãn, thay đổi nhẹ độ dãn dài hay độ cứng, không ảnh hưởng đến màu sắc sản phẩm. Sản phẩm tinh khiết dùng được cho chế biến mặt hàng tiếp xúc thực phẩm, dược phẩm.

Để phòng kháng ánh nắng mặt trời tốt, nên nhồi trực tiếp vào cao su sống (vừa lợi dụng tính dễ định hình) để di chuyển phát lộ ra mặt ngoài dần dần, thời gian phòng vệ lâu dài hơn phun, tráng bề mặt sản phẩm lưu hóa hoàn tất (dễ bị ăn mòn).

Cũng như acid stearic ta có thể dùng như chất bôi trơn, giúp dễ tháo sản phẩm ra khuôn hay thoa lên trục máy cán luyện hỗn hợp có độ dính trục cao.

8.3. Lượng dùng: 0,5 – 2% đối với trọng lượng cao su khô.

8.4. Chất có hiệu quả tương tự.

- Các loại sáp khác: sáp ong, Ozokerit, v.v...
- Dầu paraffin
- Vaseline v.v...

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 courouie (dây trăn), 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 dân 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 trở 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 trở.

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 để (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 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 mài mòn 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.

CHƯƠNG XVI

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

A. CHẤT HÓA DẼO CAO SU

I. Cơ chế hóa dẻo:

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

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

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

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

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

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

II.1. Tác dụng vào cao su sống:

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

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

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

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

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

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

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

II.2. Tác dụng vào cao su lưu hóa:

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

III. Phân loại:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Sau đây là một số chất hóa dẻo điển hình:

III. 1. CHẤT HÓA DẸO CÓ NGUỒN GỐC ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT

Trong nhóm này, lần lượt ta đề cập tới:

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

III.1.1. Dầu:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.1.2. Acid béo và dẫn xuất:

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

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

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

III.1.2.1. Acid stearic:

Xem chương chất Tăng trợ và trì hoãn lưu hóa.

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

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

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

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

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

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

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

Lý tính: Chất lỏng giống như dầu, mùi đặc trưng, có màu vàng nhạt. Không độc nhưng không ăn được. Tỉ trọng $d = 0,9$. Đông đặc ở $14 - 16^{\circ}\text{C}$. Sôi ở 360°C .

Công dụng:

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

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

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

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

Lý tính: Chất thể đặc, màu trắng, không độc. Nóng chảy ở $44 - 46^{\circ}\text{C}$. Tỉ trọng $d = 0,89$. Tan trong rượu, ether.

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

III.1.2.5. Các acid béo khác:

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

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

III.1.2.6. Muối acid béo:

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

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

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

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

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

III.1.2.7. Ester acid béo:

Đó là những chất có chức năng như là chất làm trơn cao su. Vài chất (ricinoleate và oleate) làm tăng các tính chất ưu việt ở nhiệt độ thấp mà ta sẽ đề cập phần chất hóa dẻo ester. Các stearate tạo thành một lớp váng mỏng ở mặt cao su lưu hóa để chống lại sự lão hóa (lớp cách ly giữa O₂ không khí và cao su).

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

III.1.3. Nhựa thông (Collophane) và dẫn xuất

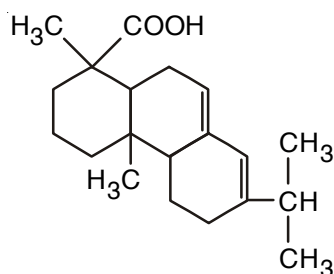
Nhựa thông hay collophane được chiết xuất từ cây thông (cây còn sống) theo phương pháp trích ly (extraction).

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

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

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

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



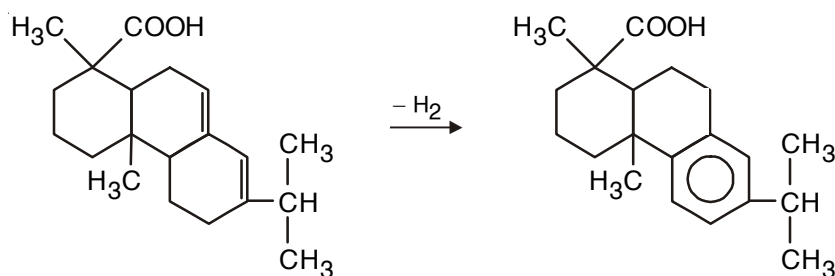
– *Công dụng trong cao su*:

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

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

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

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



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

III.1.3.1. Ester collophane:

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

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

III.1.3.2. Dầu nhựa:

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

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

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

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

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

– Lý tính:

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

– Công dụng trong cao su:

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

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

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

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

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

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

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

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

III. 2. CHẤT HÓA DẸO CÓ NGUỒN GỐC TỪ THAN ĐÁ

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

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

III.2.1. Dầu anthracene:

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

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

III.2.2. Nhựa p-coumarone indene:

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

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

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

– *Tính chất:*

Các chất nhựa này có cấu tạo của một hỗn hợp coumarone (C₈H₆O), indene và các loại nhựa khác đa phân hóa.

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

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

– *Vài tên thương mại:*

HEAVY OIL (Neville Chem). Thể lỏng lênh.

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

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

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

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

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

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

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

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

– *Công dụng trong cao su:*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.2.3. Hắc ín than đá (và dầu hắc):

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

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

Hắc ín từ nhiệt độ chưng cất thấp (500°C) thì giàu paraffin và phenol thượng hạng.

Hắc ín từ nhiệt độ chưng cất cao (900 – 1200°C) thì giàu hydrocarbon thơm hương.

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

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

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

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

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

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

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

III.3. CHẤT HÓA DẸO CÓ NGUỒN GỐC TỪ DẦU MỎ

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

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

III.3.1. Dầu:

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

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

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

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

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

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

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

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

III.3.1.1. Dầu có cấu trúc paraffinic:

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

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

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

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

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

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

III.3.1.2. Dầu có cấu trúc naphthenic:

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

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

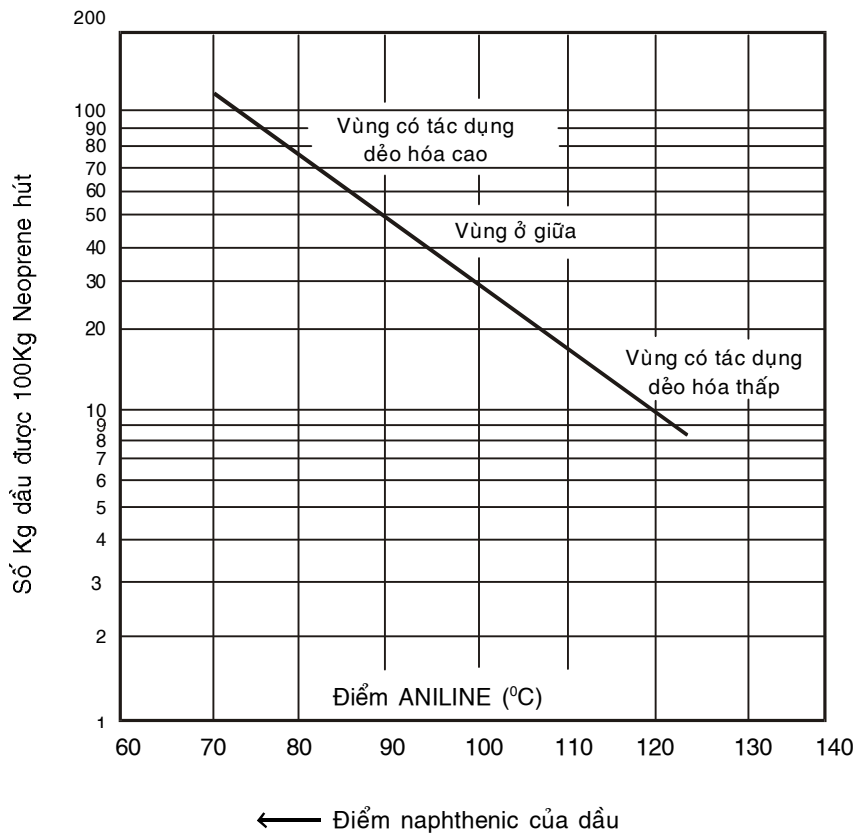
Những phẩm có độ nhớt thấp đều có độ bay hơi tương đối cao. Chính những dầu có độ nhớt cao hơn được dùng để chế tạo vài loại cao su butadiene–styrene giàu dầu.

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

– Tên thương mại dầu loại naphthenic.

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

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



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

210°F (99°C) là 98SSU,... (Shellflex 274 gồm hydrocarbon naphthenic và phương hương), v.v...

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

NAFTOLENE (Đức);

NAPHTOLENE (Mỹ);

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

RAVOLENS (Anchor Chem);

NUSO 90 (Esso Standard);

SUNDEX 53, 170, 1585 (Sun Oil);

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

III.3.1.4. Dầu có cấu trúc phương hương:

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

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

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

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

Các chất dầu loại này ta có thể kể tới:

DUTREX 20 (Cty Shell);

CALIFUX TT (Cty Golden Bear Oil);

SUNDEX 85 (Cty Sun Oil);...

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

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

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

a.– Dạng “petrolatum”;

b.– Sáp paraffin;

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

d.– Sáp tinh thể nhỏ.

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

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

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

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

III.3.2.1. “Petrolatum”: (Petroleum)

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

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

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

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

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

III.3.2.3. Ozokerite:

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

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

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

III.3.2.4. Sáp vi tinh thể:

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

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

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

III.3.3. Nhựa:

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

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

RESINEX RESINS; PICCOCIZER (Harwick Standard Chem.);

PICCOPALE RESINS (Harwick Standard Chem.);

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

– Tính chất và công dụng:

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

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

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

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

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

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

III.3.4.1. Asphaltes:

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

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

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

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

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

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

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

III.3.4.2. Bitumes:

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

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

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

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

Những phẩm được dùng cho cao su là:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Vài tên thương mại của “bitume”:

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

HARD ASPHALT (Standard Française des Pétroles);

BITUME 135/10 (Công ty Shell);

SOFTENER 20 (Cty Witco Chem.);

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

III.4. CHẤT HÓA Dẻo TỔNG HỢP

Trong nhóm này, ta có thể phân ra:

– Các chất hóa dẻo ester.

– Các chất nhựa, thể hiện qua:

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

b.– Các polymer có phân tử khối thấp.

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

III.4.1. Chất hóa dẻo ester:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

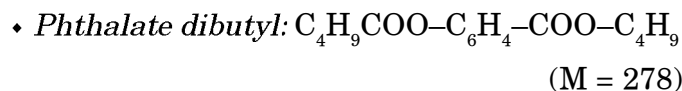
Vài loại chất hóa dẻo ester giúp tăng cường các tính chất tổng quát, ngược lại cũng có vài chất không thích hợp cho công dụng tổng quát, nhưng giúp cho hỗn hợp cao su các tính chất hoàn toàn đặc biệt, như độ chịu lạnh, tính khó cháy (ky hỏa), độ bền nhiệt v.v...

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

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

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

Phthalate:



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

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

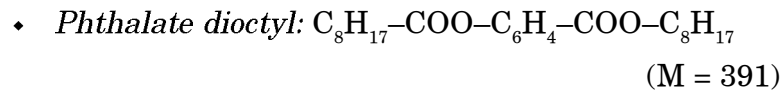
hơn. Có thể nói vì nguyên nhân này mà người ta dùng phthalate dioctyl nhiều hơn.

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

Vài tên thương mại:

RC PLASTICIZER DBP (Cty Rubber);

TETRAFLEX DBP (Cty National Polychemicals);...



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

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

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

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

Vài tên thương mại của phthalate dioctyl:

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

ALAIFLEX F-3 (Péchiney);

ERVAFLEX (R.V.A.);

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

Phosphate

- ♦ *Phosphate tricresyl*: $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$

(M = 368)

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

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

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

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

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

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

Chất hóa dẻo dùng cho cao su chịu lạnh.

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

Sebaçate

Điển hình là sebaçate dibutyl: $\text{C}_4\text{H}_9\text{-COO-(CH}_2)_8\text{-COO-C}_4\text{H}_9$ có phân tử khối M = 314. Đây là chất hóa dẻo ester chủ yếu dùng

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

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

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

GARBEFLEX S-4 (C.P.C.S; Pháp);

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

Phthalate:

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

Adipate:

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

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

($M = 258$)

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

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

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

CABFLEX DIBA (G.L. Cabot);

DAREX DIBA (Dewey and Almy);...

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

(M = 371)

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

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

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

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

GARBIFLEX A-8 (C.P.C.S.) Pháp;

ALIFLEX A-4 (Pechiney, Pháp);

ELASTOSANE O (Rhône-Poulenc, Pháp);

RC PLASTICIZER DOA (Rubber, Mỹ);

MORFLEX 310 (Chas. Pfizer Cty);

ELASTEX 60-A (Allied Chem.);

DIOCTYL ADIPATE (Kessler Chem.);...

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

(M = 434)

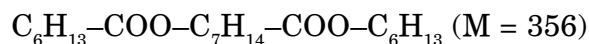
Đây là chất rất ít bay hơi, tăng cường cho cao su lưu hóa độ uốn cong tốt ở các nhiệt độ thấp cũng như chịu tốt ở các nhiệt độ cao.

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

Azelaate:

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

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



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

Tên thương mại của chất hóa dẻo này:

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

- ♦ *Azelate dioctyl*: $C_8H_{17}COO-C_7H_{14}-COO-C_8H_{17}$ (M = 413)

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

Vài tên thương mại của chất hóa dẻo này:

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

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

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

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

Phosphate:

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

- ♦ *Phosphate tributoxyethyl*: $(C_4H_9OC_2H_4O)_3PO$

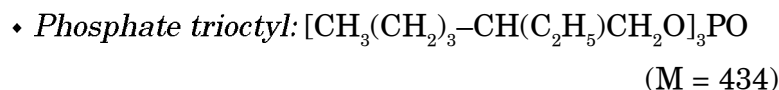
$$(M = 398)$$

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

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

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

REOMOL BJ (Geigy);...



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

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

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

Ester của acid béo

♦ *Ricinoleate*:

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

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

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

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

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

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

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

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

v.v...

♦ *Oleate*:

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

Ester khác:

♦ *Methylene-bis-thioglycolate butyl*:

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

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

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

- *Tên thương mại*:

PLASTICATOR 88 (Farbenfabrik Bayer) Đức;

PLASTIFIANT 160 (UCLAF, Pháp);

v.v...

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

Dicaprylate triethylene glycol:

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

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

PLASTICIZER SC (Harwick Standard Chem.);

BISOFLEX 102 (British Ind. Solvents);

TG-8 (Rubber, Mỹ);...

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

c. Chất hóa dẻo khó cháy:

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

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

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

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

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

GARBEFLEX PB (C.P.C.S; Pháp);...

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

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

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

Tóm tắt:

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

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

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

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

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

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

Chất hóa dẻo polymer hay polyester.

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

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

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

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

GARBEFLEX HM-10 (C.P.C.S., Pháp);

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

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

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

PARAFLEX G-40 (Rhom and Haas);

HEXAPLAS PPA VÀ PPL (I.C.I.);

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

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

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

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

PARAPLEX G-60 và G-61 (Rohm và Haas);

DRAPEX 3.2 (Argus Chem. Phòng thí nghiệm);

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

III.4.2. Chất dính và nhựa:

III.4.2.1. Các abietate: đã nêu

III.4.2.2. Nhựa loại phenol formaldehyde:

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

III.4.2.3. Polymer có phân tử khối nhỏ:

a. Polymer butylene:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

VISTAC (Advance Solvent và Chem.);

VIATANEX LMMS (Enjay);

INDOPOLS (Indoil Chem. Products);

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

b. Copolymer butadiene–acrylonitrile:

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

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

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

III.4.3. Dẫn xuất chloride

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

III.4.3.1. Diphenyl chloride hóa:

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

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

– Công dụng của pentachloro diphenyl hóa trong cao su:

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

Chất hóa dẻo này được biết qua tên thương mại:

PLASTIFIANT 2 BIS (Péchiney);

PHENOCHLOR DP 5 (Progil);

v.v...

III.4.3.2. Paraffin chloride:

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

Các paraffin chloride đều trơ đối với hóa chất. Ở nhiệt độ thường, chúng bền, nhưng ở trên 135⁰C chúng phóng thích acid chlorine hydride; như vậy ta cần thêm chất ổn định khi dùng chúng. Chúng cũng tăng cường cho cao su lưu hóa tính khó cháy bởi vì khi bị đốt cháy, nhiệt độ tăng cao, chúng sẽ phóng thích gốc Cl* dập tắt ngọn lửa; nói chung tính khó cháy tăng theo hàm lượng chlorine.

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

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

CERECLOR (I.C.I);

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

CP (Hooker Electro Chem.)...

III.4.3.3. Các dẫn xuất chlorine khác:

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

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

III.5. CHẤT HÓA DẸO CÓ THÀNH PHẦN HÓA HỌC KHÔNG RÕ

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

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

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

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

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

* BUNATAK AH: Chất lỏng màu nhạt, có tỷ trọng 0,91 với độ nhớt Saybolt ở 100°C là 61sec. Dùng hóa dẻo và làm mềm cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp butadiene–styrene và cao su chloro–

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

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

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

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

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

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

III.5.3. BUNNATOL (Beacon Chemical Industries):

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

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

BUNNATOL S: không màu, tan được trong nước.

III.5.4. CAPELLA OIL 542 (Texaco):

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

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

III.5.5. NILLREX (Malrex Chemical):

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

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

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

III.5.7. POLYMER PLASTICIL (Polymel):

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

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

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

Ta xét tới 2 bảng:

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

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

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

CHẤT ĐEO-HÓA	BỘ ĐEO WILLIAMS	SỨC CHỊU KÉO DỨT (Kg/cm ²)	ĐỘ DẪN DÀI (Đơn vị) (%)	ĐỘ CỨNG (Shore)	MODULE ở 300% (Kg/cm ²)	SỨC CHỊU XÉ-NÁCH (kg/cm)	MA SẮT số cm ² mòn mỗi giờ
-Không có chất đéo-hóa.....	8	25	300	75	150	25	100
-Acid stearic ép lần thứ 2..	5	20	350	80	150	50	150
-Stéarat kẽm	2	25	400	90	200	100	200
-Stéarat calcéum	1	25	450	90	200	100	200
-Stéarat nhôm	1	25	450	90	200	100	200
-Stéarat chì	1	25	450	90	200	100	200
-Laurat kẽm	1	25	450	90	200	100	200
-Colophane	1	25	450	90	200	100	200
-Hắc ín gỗ tùng của Lardes của Norvege	1	25	450	90	200	100	200
DẪN-XUẤT TỰ THÂN DÁ:							
-Nhựa cumaron BHP	1	25	450	90	200	100	200
-Cumaron HPF	1	25	450	90	200	100	200
DẪN-XUẤT TỰ DẦU MỎ:							
-Dầu paraffin	1	25	450	90	200	100	200
-Naftolen	1	25	450	90	200	100	200
-Dutrex V 10	1	25	450	90	200	100	200
-Iranolin 1 18	1	25	450	90	200	100	200
-Asphalt cứng	1	25	450	90	200	100	200
CHẤT TÙNG-HỢP, DẪN-XUẤT CLO:							
-Plastifiant 2 bis	1	25	450	90	200	100	200

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

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

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

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

I. Cách tác dụng:

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

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

II. Chức năng trong cao su:

Chất pepti có một số chức năng như sau:

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

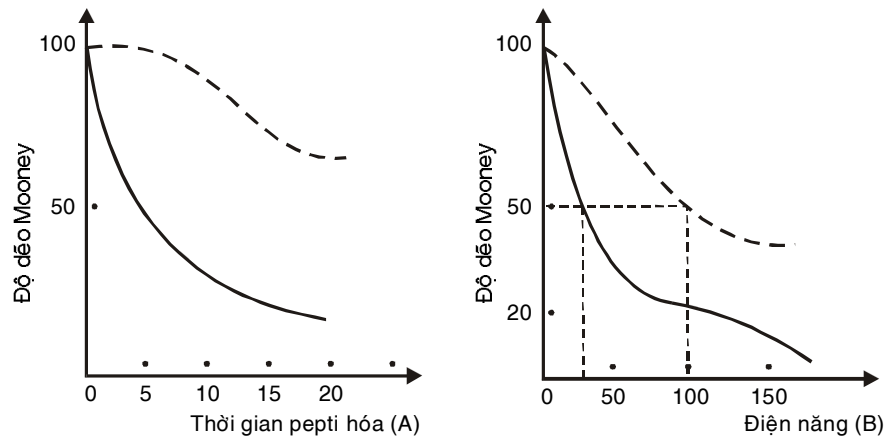
Để giúp hiểu rõ chức năng này, ta so sánh thời gian pepti hóa và điện năng tiêu thụ của một hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên (tờ xông khói) không có chất peptax (chất pepti), mà kết quả là biểu đồ sau:

Ghi chú:

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

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

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



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

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

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

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

III. Cách dùng:

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

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

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

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

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

IV. Phân loại:

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

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

IV.1. Nhóm Mercaptan phương hương:

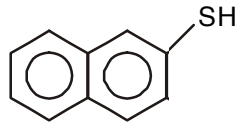
β – naphthyl mercaptan: (2-Naphthalenethiol)

– Tên thương mại:

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

VULCAMEL TBN (I.C.I): gồm 33% naphthalenthiol (β - naphthyl mercaptan) và 67% sáp trơ;

- Công thức:



- Lý tính:

Dạng phiến màu Crème nhạt có mùi đặc biệt, tỷ trọng $d = 0,92$. Cần tồn trữ trong thùng chứa kín và để ở nhiệt độ thấp. (RPA N^o 2) CHẤT ĐỘC.

- Công dụng:

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

- Lượng dùng của RPA N^o2 và Vulcamel TBN:

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

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

(Lượng dùng trên là áp dụng cho RPA N^o2 và VULCAMEL có 67% sáp trơ.)

Xylyl mercaptan:

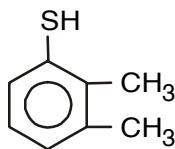
- Tên đọc khác: Xylenethiol

- Tên thương mại:

RPA N^o3 (E.I. Du Pont de Nemours): có 36,5% xylenethiol và 63,5% dầu có nguồn gốc từ dầu mỏ;

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

– Công thức:



– Lý tính:

RPA N⁰3: Dạng chất lỏng màu hổ phách, có mùi đặc biệt, tỉ trọng $d = 0,91$. Tồn trữ ổn định tốt nếu chứa trong thùng kín và để chỗ mát. CHẤT ĐỘC.

– Công dụng:

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

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

Lượng dùng của RPA N⁰3 cho cao su thiên nhiên là từ 0,25% đến 0,6% tùy theo hóa dẻo cao su với máy nhồi hai trục hay máy nhồi nội và nhồi nguội hay nóng.

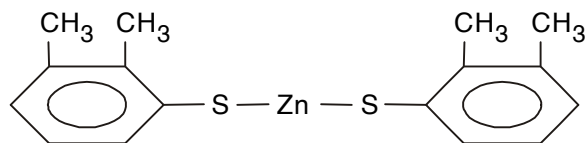
Ghi chú: RPA N⁰3 CONC: gồm 71% xylenethiol và 29% dầu có nguồn gốc từ dầu mỏ.

Muối kẽm xylyl mercaptan:

– Tên thương mại:

RPA N⁰5 (E.I. Du Pont de Nemours): Gồm 50% muối kẽm của xylyl mercaptan và 50% hydrocarbon trơ.

– Công thức:



– *Công dụng:*

RPA N^o5 là một chất pepti hóa của cao su butadiene–styrene mạnh hơn RPA N^o3. Nó có tác dụng giảm khá chậm tốc độ lưu hóa.

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

Phenyl mercaptan:

* **Pentachlorothiophenol:**

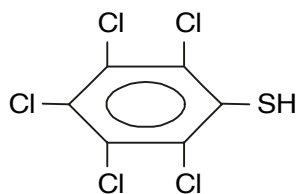
– *Tên thương mại:*

RPA N^o6 (E.I. Du Pont Nemours) gồm 90% pentachloro–thiophenol và 10% hydrocarbon trơ;

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

...

– *Công thức:*



– *Lý tính:*

RPA N^o6: Dạng bột (không bốc bụi) màu xám nhạt, có mùi ter–pene thoảng, tỉ trọng $d = 1,79$. Không độc khi dùng ở những điều kiện bình thường.

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

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

– *Công dụng:*

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

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

RPA N⁰6 và RENACIT V hình như là những chất thương mại có tác dụng pepti hóa công hiệu nhất cho cao su Nitrile. Các thực nghiệm ở máy nhồi nội Banbury một lô 40 kg Perbunan có chứa 2,5% chất pepti hóa, đã cho kết quả độ dẻo Defo sau 20 phút hóa dẻo ở 165°C như sau:

Chất pepti hóa thương mại:	Độ dẻo Defo
RENACIT V	1123
RPA N ⁰ 3	1175
Peptone 22	1275
Không có chất pepti	2450

Có thể nói trong cao su Perbunan, RENACIT V và RPA N⁰6 hay pentachlorothiophenol tăng trợ nhẹ lúc khởi đầu lưu hóa các hỗn hợp được gia tốc lưu hóa với benzothiazole. Trong Buna, tác động này chỉ rõ ở nhiệt độ trên 130°C. Ngược lại, trong các hỗn hợp được thúc đẩy lưu hóa với chất nhóm thiuram dùng không có lưu huỳnh, chúng lại làm chậm lưu hóa.

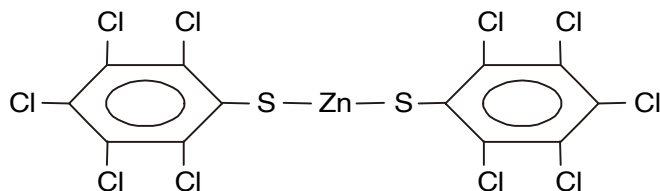
* **Muối kẽm của pentachlorothiophenol:**

– *Tên thương mại:*

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

RENACIT IV (Bayer);...

– Công thức:



– Lý tính:

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

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

– Công dụng:

Là chất pepti hóa dùng cho cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp butadiene–styrene. Người ta cho biết ENDOR có hiệu quả mạnh hơn RPA N^o3 trong cao su thiên nhiên; trong cao su butadiene–styrene giàu dầu, hoạt tính của ENDOR và RENACIT IV thì bằng nhau.

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

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

* Benzamidothiophenate kẽm:

– Tên thương mại:

PEPTONE 65 (American Cyanamid);

– Công dụng:

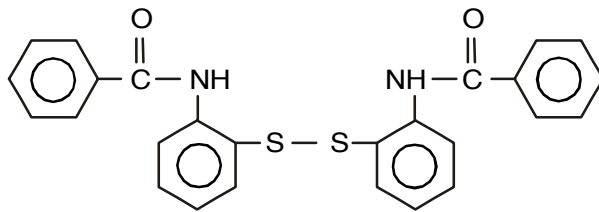
Là chất pepti hóa không độc nhưng cũng nên cẩn thận lúc sử dụng. Có thể kết luận là những chất pepti hóa vừa kể trên như β -naphthyl mercaptan, xylyl mercaptan v.v... biểu hiện hoạt tính tốt nhất là ở khoảng từ 120 – 180°C, trong lúc PEPTONE 65 thể hiện đặc tính qua hoạt tính của nó ở nhiệt độ thấp,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

* Disulfur o,o'-dibenzamido diphenyl:

– Tên độc khác: Di-o-benzamidophenyl disulfide

– Tên thương mại: PEPTONE 22 PLASTICIZER (Hay PEPTONE 22) (American Cyanamid);...

– Công thức:



– Lý tính: (Peptone 22)

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

– Công dụng:

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

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

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

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

* **Mercaptobenzothiazole MBT**

(xem chương Chất gia tốc lưu hóa)

– *Công dụng:*

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

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

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

IV.2. Nhóm dẫn xuất imidazole:

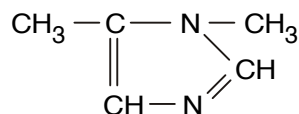
Trong nhóm này ta đề cập tới Dimethylimidazole:

Dimethylimidazole

– *Tên thương mại:*

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

– *Công thức:*



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

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

IV.3. Nhóm Hydrazine phương hương: Phenylhydrazine

Trong nhóm này ta đề cập tới stearate phenyl hydrazine.

Stearate phenyl hydrazine:

– *Tên thương mại:*

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

– *Công thức:*



– *Công dụng:*

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

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

IV.4. Nhóm dẫn xuất từ acid sulfonic

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

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

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

Công dụng của BONDOGÈNE và ANCAPLAS OB:

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

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

PEPTIZER P-12 (Cty Americhem):

- Lý tính:

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

- Công dụng:

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

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

PEPTIZER W-9 (Cty Americhem):

- Lý tính:

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

- Công dụng:

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

PEPTIZER H-20

- Lý tính:

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

- Công dụng:

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

PEPTIZER (Crowley Hydrocarbon Chemicals):

- Lý tính:

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

– *Công dụng:*

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

Ghi chú:

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

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

2. Diorthotolylguanidine.

CHƯƠNG XVII

CHẤT TẠO XỐP

Chất tạo xốp hay chất nổi (thường gọi là thuốc nổi) là những chất do sự nhiệt phân có khả năng phóng thích chất khí và chính chất khí tạo ra những khoảng trống như tổ ong nhỏ hoặc cục nhỏ, hay nói khác đi chất khí chứa trong cao su do chất tạo xốp phóng thích làm cho cao su nổi lên và trở nên xốp.

Chất tạo xốp dùng trong công nghiệp cao su có thể chia thành 2 nhóm: chất tạo xốp vô cơ và chất hữu cơ, có khả năng phóng thích khí N_2 , và CO_2 do sự nhiệt phân ở nhiệt độ lưu hóa cao su.

I. CHẤT TẠO XỐP VÔ CƠ:

AMMONIUM CARBONATE: $(NH_4)_2CO_3$

– Tên khác:

Carbonate ammonium (carbonate d'ammoniaque), bột khai làm bánh bao, muối bay hơi (sel volatil), v.v...

– Phân loại và lý tính:

Ammonium carbonate dùng làm chất tạo xốp có 3 loại:

– Carbonate dạng trung tính: $(NH_4)_2CO_3$ dạng bột hoặc khối tinh thể màu trắng có mùi khai của ammoniac, tan được trong nước, nóng chảy trên $85^\circ C$, phân hủy vào khoảng $53^\circ C$ phóng thích khí CO_2 và NH_3 , tỉ trọng d : 1,45 – 1,50.

– Carbonate dạng acid: Ammonium bicarbonate NH_4HCO_3 ,

phân hủy ở nhiệt độ cao hơn carbonate dạng trung tính, khoảng 70°C chúng phóng thích khí CO₂ và NH₃.

– Hỗn hợp hai loại carbonate nêu trên.

Chính khí NH₃ bay ra nên sau khi lưu hóa vật dụng có mùi khai.

– *Công dụng:*

Là chất tạo xốp cho hỗn hợp căn bản là cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp hay latex. Khi dùng chất này, hỗn hợp cao su sống cần được hóa dẻo mềm và khi nhồi trộn nên máy cần tránh nhiệt độ cao quá gây nhiệt phân chất này. Nói chung chất tạo xốp này ít dùng hơn sodium bicarbonate.

SODIUM BICARBONATE: NaHCO₃

– *Tên khác:* Bicarbonate sodium (bicarbonate de soude)...

– *Tên thương mại:*

UNICEL S (E.I. Du Pont de Nemours) gồm 50% sodium bicarbonate và 50% dầu lỏng có nguồn gốc từ dầu quặng, ở trạng thái lỏng, lênh màu crème, không mùi, không độc, nhiệt phân trên 149°C, tỉ trọng d = 1,3.

RSL SPONGE PASTE (Cty Monsanto): sodium bicarbonate được xử lý đặc biệt để dễ phân tán vào cao su.

GONFLANT SD (Saint-Denis): sodium bicarbonate được xử lý đặc biệt.

v.v...

– *Lý tính* sodium bicarbonate nguyên chất:

Dạng khối hoặc tinh thể màu trắng, không mùi, tan trong nước (sủi bọt khí). Tỉ trọng d = 2,2. Nhiệt phân trên 150°C phóng thích khí CO₂. Cần bảo quản nơi khô ráo và tránh tiếp xúc với không khí vì có thể bị phân tích thành carbonate trung tính.

– *Công dụng:*

Là chất tạo xốp cho hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng

hợp hoặc latex, nhưng nói chung ít khi dùng chất này duy nhất bởi nó tan ít trong cao su mà thường dùng phối hợp với một acid hữu cơ có tác dụng tăng trợ phóng thích khí CO₂. Acid hữu cơ thường được dùng nhiều nhất là acid stearic và acid oleic (acid béo) là những chất cũng có tác dụng hóa dẻo và tăng trợ lưu hóa hỗn hợp cao su. Theo lý thuyết, 335g sodium bicarbonate sẽ phản ứng với 1 kg acid oleic hay acid stearic (phản ứng xảy ra hoàn toàn) nhưng trên thực tế ta thường dùng lượng acid béo cao hơn để đảm bảo sodium bicarbonate phản ứng trọn vẹn, ngoài ra một phần acid béo lại còn phản ứng với oxy kẽm trong hỗn hợp (tác dụng tăng trợ lưu hóa).

Chất tạo xốp sodium bicarbonate có tác dụng tăng trợ nhẹ cho các hỗn hợp được gia tốc lưu hóa với chất nhóm acid, nhưng nó không tác dụng đến lão hóa cao su.

– *Lượng dùng:*

Ta có thể dùng từ 0,5% đến 8% tính theo trọng khối cao su và cần phối hợp với chất tăng trợ tạo xốp là acid stearic hay acid oleic.

SODIUM CARBONATE: Na₂CO₃

– *Tên khác:* carbonat natri (carbonate de soude), soda, muối xút, soude solvay, v.v...

– *Lý tính:*

Bột màu trắng đến trắng hơi xám, không mùi, không độc, (có thể ở dạng cục, bóp vỡ được), tỉ trọng d : 2,47 – 2,53. Tan trong nước.

– *Công dụng:*

Chất tạo xốp cho hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp hoặc latex. Lúc lưu hóa chất này giải phóng khí CO₂. Nói chung chất này có tác dụng kém hơn sodium bicarbonate và có tác dụng tăng trợ lưu hóa cho hỗn hợp có chứa chất gia tốc lưu hóa nhóm acid. Thường dùng phối hợp với các chất tạo xốp khác.

II. CHẤT TẠO XỐP HỮU CƠ:

N,N' - DINITROSO PENTAMETHYLENE TETRAAMINE: DPT

- Tên thương mại:

CELLULAR-D (Eiwa Chem. Ind. Cty Nhật);

NOCBLOW D.P.T (Ouchi Shinko Chem. Ind. Cty Nhật).

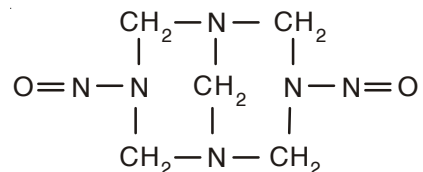
POROGÈNE NS (National Polychemicals, Mỹ): gồm OPEX 40 (thành phần gồm 40% DPT và 60% chất độn trơ) và OPEX PL-80 (có 80% DPT và 20% chất hóa dẻo cao su loại ester).

UNICEL ND (40% DPT) và UNICEL NDX (80% DPT) (của E.I. Du Pont de Nemours và Cty; Mỹ).

VULCACEL BN, VULCACEL B 40 (40% DPT) của Arnold, Hoffman và Cty, Harwick Standard Chem., I.C.I);

SAPAMINE-CH (Cty Ciba), v.v...

- Công thức:



- Lý tính:

Trên thị trường có dưới dạng phiến cục vụn xốp màu crème hay màu vàng nhạt như UNICEL NDX (80% DPT) hoặc dưới dạng bột màu vàng nhạt (40% DPT). Ngoài ra người ta còn đưa độn vào nitroso pentamethylene tetraamine để giảm bớt nguy hiểm vì tính dễ cháy của chất này (như Cellular-D, Unicel ND, Opex 40, Nocblow DPT...).

Nói chung trên thị trường có hai nhóm:

- Loại có 80% DPT: tỉ trọng d : 1,38 - 1,40.

– Loại có 40% DPT: tỉ trọng d : 1,90 – 1,94.

DPT bị nhiệt phân từ nhiệt độ 190°C đến 200°C, với chất thúc đẩy tạo xốp nó bị nhiệt phân ở nhiệt độ 80°C đến 180°C.

– *Công dụng và tính chất* trong cao su:

Là chất tạo xốp cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp. Chất này dùng để chế tạo các vật dụng xốp mềm hoặc cứng hay cao su xốp có cấu trúc tổ ong hở hoặc kín (nước không ngấm qua được). Đặc điểm của nó không ảnh hưởng tới màu sắc cao su cũng như các chất tiếp xúc với nó. Khi nhồi với cao su, ta cần canh nhiệt độ nhồi trộn không quá 70°C và không quá 3 đến 5 phút để tránh thất thoát hay hao hụt bởi nhiệt phân. Hầu như không dùng chất tạo xốp này duy nhất, mà thường là phối hợp với chất tăng trợ tạo xốp khác vì do nhiệt phân nó giải phóng khí ở 190°C đến 200°C, nhưng có chất tăng trợ tạo xốp như urea (Cellpask-K), glycol (như diethylene glycol), C-centyl betain hay các acid hữu cơ (như acid salicylic: cũng là chất có tác dụng trì hoãn lưu hóa) thì nhiệt độ phóng thích khí là từ 80°C hay 84°C, tức là ở nhiệt độ thấp hơn nhiều.

N, N'-dinitroso pentamethylene tetraamine (DPT) hầu như không bao giờ dùng dưới dạng nguyên chất mà thường được dùng dưới dạng có pha chất độn trợ hay các chất khác với mục đích giảm bớt nguy hiểm của DPT tự bốc cháy và các chất thương mại thường là hỗn hợp gồm 80% DPT và hỗn hợp 40% DPT, trong đó dạng hỗn hợp có 40% DPT thì được sử dụng nhiều nhất vì an toàn sử dụng hơn.

Lượng mà ta có thể dùng cho chất có 40% DPT tổng quát là:

– Sản phẩm cao su xốp (mousse không thông hơi) có cấu trúc tổ ong (cellules) kín, căn bản là:

Cao su thiên nhiên	1 – 15%
Neoprene	1 – 15%
Cao su butadiene–styrene	1 – 15%

Cao su Nitrile	5 – 15%
Cao su butyl	5 – 15%

– Sản phẩm cao su xốp (mousse thông hơi) có cấu trúc tổ ong hở, căn bản là:

Cao su thiên nhiên	0,5 – 5%
Neoprene	0,5 – 5%
Cao su butadiene–styrene	0,5 – 5%
Cao su Nitrile	2 – 5%
Cao su butyl	2 – 5%

– Cần lưu ý nhiệt độ gia nhiệt phải giữ không đổi và độ khuếch tán thật tốt trong cao su mới cho ra sản phẩm có cấu trúc tổ ong đều và đồng bộ.

Chất tăng trợ hay phụ trợ tạo xốp sử dụng là:

– Acid salicylic với liều dùng bằng 1/3 của chất tạo xốp thương mại có 40% DPT, nếu dùng chất tăng trợ này thì hỗn hợp lưu hóa sẽ có mùi amine đặc biệt.

– Hợp chất urea hay dẫn xuất urea (như cellpast–K) với liều dùng tương đương với chất thương mại có 40% DPT (như Cellular–D).

Urea và C–cetyl betain (AQUAREX NS du Pont de Nemours) với lượng dùng urea 1 phần + Aquarex NS 0,6 đến 1 phần cho 4 phần chất thương mại có 40% DPT; cho hỗn hợp không mùi.

Với chất thương mại có 80% DPT (như UNICEL NDX, OPEX PL–80 VULCACEL BN) thì lượng dùng bằng 1/2 chất tạo xốp thương mại có 40% DPT (như UNICEL NS, OPEX 40...)

AZODICARBONAMID:

– *Tên thương mại:*

CELOGEN – AZ (Naugatuck);

VINYFOR–AC (Eiwa Chem. Ind.; Nhật)

KEMPORE 150; KEMPORE R-125 (National Polychemicals)
v.v...

– Lý tính:

Bột mịn tinh thể cực nhỏ (vi tinh thể) màu vàng đến vàng nhạt, không mùi. Tỷ trọng d : 1,63 – 1,65. Tan ít trong nước và các dung môi thông dụng như benzene, acetone, ethylene dichloride. Cần bảo quản tránh nóng, ánh nắng mặt trời hay các nguồn nhiệt khác. Nhiệt phân ở 190°C giải phóng khí N₂ với thể tích lớn; có diethylene glycol (1%) nó bị nhiệt phân ở nhiệt độ thấp hơn khoảng 130°C.

– Công dụng:

Là chất tạo xốp cho cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp buta-diene-styrene, neoprene, cao su butyl và nhựa P.V.C. (polyvinyl chloride).

Dùng chất này, cao su xốp có các lỗ trống đều và nhỏ mịn. Dù nó có màu vàng nhưng dùng được cho các vật dụng cao su màu trắng hay màu nhạt (không nhuộm màu).

Lúc nhồi trộn, cần tránh nhiệt độ lên cao quá 140°C. Tuy nhiên đây là chất an toàn sử dụng lúc nhồi trộn ở máy nhồi 2 trục. Chất này không có ảnh hưởng tới sự lưu hóa.

Để thúc đẩy tạo xốp hay để hỗn hợp cao su nổi nhanh và nổi ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phân hủy của chất này cũng như để cải thiện lý tính của sản phẩm hoàn tất, ta nên dùng chất thúc đẩy tạo xốp urea, oxy kẽm, carbonate chì, phosphate chì, stearate chì và các glycol.

Trong nhựa PVC, chất thúc đẩy nổi là các dẫn xuất của hợp chất chì và các hỗn hợp PVC nhiệt phân có hiệu quả ở 140 – 150°C.

Lượng dùng: 3% đến 30%.

P,P'-OXY BIS (BENZENE SULFONYL HYDRAZINE): BSH

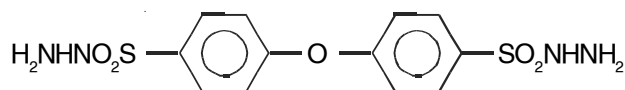
- Tên thương mại:

CELOGEN (Naugatuck);

POROPHOR BSH (Bayer);

BSH NOCBLOW (Ouchi Shinko Chem. Ind. Cty);

- Công thức:



- Lý tính:

Bột tinh thể màu trắng mịn, không mùi, tỉ trọng $d = 1,52$, tan trong acetone (có phản ứng), tan ít trong nước nóng, ethanol. Không tan trong benzene, ethylene dichloride, xăng dầu, nước lạnh. Cần bảo quản tồn trữ tránh xa các nguồn nhiệt. Nhiệt phân ở thể khô là 150°C đến 160°C , trong latex kiềm tính là $80 - 90^{\circ}\text{C}$.

- Công dụng:

Chất tạo xốp cho các hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp và nhựa PVC (poly vinyl chloride). Chất này có tác dụng yếu hơn dinitroso pentamethylene tetraamine và cho sản phẩm xốp không mùi, không ảnh hưởng màu sắc hỗn hợp cao su xốp. Chất tăng trợ tạo xốp là sodium bicarbonate.

Chất này có tác dụng làm chậm nhẹ lưu hóa cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp. Có thể dùng dưới dạng phân tán trong nước có 25% chất này để cho vào latex (latex cao su thiên nhiên, latex cao su tổng hợp).

III. CÁC CHẤT TẠO XỐP KHÁC:

DIAZO AMINO BENZENE:

Chất này có lợi là không tác dụng hay ảnh hưởng tới tốc độ lưu hóa và khi dùng nó, cao su không cần phải được hóa dẻo mềm

như các chất tạo xốp thông thường, tức là độ nổi của vật dụng dùng chất tạo xốp này không quan hệ tới độ dẻo của hỗn hợp cao su (chẳng hạn hỗn hợp cao su có các độ dẻo Williams là 110, 85 và 75, khi dùng chất tạo xốp này đều có độ nổi giống nhau). Nhưng giá thành của chất này cao, và có ảnh hưởng tới màu sắc cao su lưu hóa cũng như có thể gây ra phù trên bề mặt nếu không thận trọng nhồi trộn.

– **4,4' – DIPHENYL DISULFONYL AZIDE:** (Tên thương mại NITROPORE CL-100 của National Polychemicals):

Đó là chất tạo xốp cho hỗn hợp cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp, cellulose acetate, nhựa polyvinyl acetate, polyester và polyethylene; hiện diện trên thị trường dưới dạng bột màu trắng, tỉ trọng $d = 0,51$, nóng chảy $142 - 145^{\circ}\text{C}$, không tan trong nước, tan trong acetone, tan vừa phải trong benzene và toluene; cũng như dinitrosopentamethylene tetraamine, chất này dễ tự cháy nên cần bảo quản tránh xa nguồn nhiệt.

– **N,N'-DIMETHYL-N,N'-DINITROSOTEREPHTHALAMID (DDNP)**

(Tên thương mại là NITROSAN có 70% DDNP và 30% chất độn trơ, của E.I. Du Pont de Nemours):

Đó là chất tạo xốp cho cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp có dưới dạng bột màu vàng, không mùi, không hút ẩm, tỉ trọng $d = 1,2$; nhiệt phân từ 80°C đến 100°C .

UREA: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Thường dùng dưới tên thương mại là CELLPASTE K (Eiwa Chem. Ind Cty), BIK (Naugatuck),...

Là chất tạo xốp cho cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp (không dùng cho latex), có khả năng giải phóng khí NH_3 . Ít khi ta dùng duy nhất, mà thường dùng làm chất tăng trợ tạo xốp cho các chất tạo xốp sodium bicarbonate, dinitroso pentamethylene tetraamine, v.v...

DINTRILE CỦA ACID AZODIBUTYRIC:

(Tên thương mại là POROPHOR N của Bayer, Đức): Là chất tạo xốp kỹ thuật, sử dụng cần phải thận trọng vì acid cyanhydric dạng khí bị giải phóng.

VÀI CHẤT THƯƠNG MẠI CÓ THÀNH PHẦN HÓA HỌC KHÔNG RÕ:

- EPANDEX 177 (National Polychem.);
- CELLULAR BL (Eiwa Chem. Ind.);...

IV. VÀI CHẤT ĐẶC BIỆT SỬ DỤNG:

- Trong các chất tạo xốp kể trên, ta còn có thể dùng các chất lỏng bay hơi được ít hoặc nhiều, tan được trong cao su, và dùng duy nhất hoặc ở dạng hỗn hợp, đó là những chất như benzene, toluene, dẫn xuất chlorine hóa mà thường dùng nhất là trichloroethylene hoặc các chất không tan trong cao su và việc trộn nhồi với cao su sẽ khó hơn, như rượu chẳng hạn. Những chất lỏng này có lợi là có tác dụng như chất hóa dẻo làm mềm cao su nhất thời, nhưng do tính bay hơi nhanh của chúng làm cho ta sử dụng khó khăn, nhất là khi ta cho chúng vào máy nhồi trộn 2 trục. Kỹ thuật sử dụng tốt các chất này là rót chúng vào cao su dưới dạng dung dịch dày hoặc rót vào máy nhồi kín (máy nhồi nội). Cách dùng dung môi bay hơi hợp lý hơn là sử dụng than hoạt tính, silica, alumine hút lấy dung môi (alumine thích hợp nhất), kể đó trộn nhồi chất bột này vào cao su cho chúng phân tán đều và chúng sẽ giải phóng dung môi ở nhiệt độ lưu hóa cao.

- Một chất lỏng tạo xốp đặc biệt được xét tới, đó là nước. Có thể nói khó mà trộn nước vào cao su dưới dạng thể lỏng của nó, nhưng ta có thể trộn nước vào cao su dễ dàng bằng cách dùng nước ở dạng hồ bột (nước + tinh bột), dạng gel gelatine, silicone, hydroxide kẽm, hoặc ở dạng thể bột nhão có nước căn bản là alginate, "gomme adragante", các rượu polyvilynic, v.v... Trong các dạng này, cao su sẽ giữ được khá nhiều nước. Ta còn có thể thực hiện các chất phức hợp, chẳng hạn như một chất hồ bột amidon

có chứa lượng carbonate ammonium. Với một tỉ lệ nhỏ chất phức hợp như thế cho vào một hỗn hợp được hóa nổi với sodium bicarbonate thì khả năng nổi sẽ rất lớn và độ khởi nổi sẽ rất nhanh. Có thể nói dùng các hỗn hợp chất nêu trên có kết quả trong việc chế tạo các bộ phận nhỏ bằng phương pháp đúc (lưu hóa trong khuôn).

Việc sử dụng các muối trung tính, có chứa nước, tinh thể hóa (hơi nước được giải phóng khi gia nhiệt) là một phương pháp tiện lợi và chắc chắn cho nước vào hỗn hợp cao su, vì ở nhiệt độ của trục máy nhồi không nguy hiểm khi làm bốc hơi nước. Chính vì mục đích này mà các nhà chế tạo ở Mỹ thường cho một tỉ lệ nhỏ alumine sulfate tinh thể vào hỗn hợp căn bản là acid oleic và bicarbonate.

– Ta có thể dùng hỗn hợp sodium nitride (Na_3N) + ammonium chloride để tạo xốp nổi cho cao su. Hai chất này phản ứng với nhau giải phóng khí N_2 , nhưng chúng tan vào hỗn hợp cao su với lượng lớn đòi hỏi ta phải rửa và sấy khô sản phẩm xốp trước khi tung ra thị trường. Đây là công việc tốn kém và mất nhiều thời gian.

– Ta cũng có thể cho acid stearic hay acid oleic phản ứng với bột đá vôi hay bột kẽm (phân biệt với bột oxy kẽm). Sau hết, ta có thể dùng bột calcium carbide (CaC_2) hóa hợp với một muối trung tính có khả năng giải phóng nước trong tiến trình lưu hóa. Chính nước sẽ gây ra sự thoát khí acetylene. Tuy nhiên khuyết điểm của phương pháp này là carbon luôn luôn có chứa chất bẩn cho mùi khó chịu ở sản phẩm hoàn tất. Sodium hyposulfite hay sodium sulfate cũng là chất tạo xốp cho kết quả mong muốn.

Cần nhắc lại, tất cả các “thuốc nổi” hoặc những chất sử dụng như “thuốc nổi” trong hỗn hợp cao su cho kết quả trong sản xuất sản phẩm cao su xốp, cao su mousse, cần có 2 yêu cầu chính:

- Độ khuếch tán trong cao su tốt: đều, đồng bộ, không kết hạt.
- Giữ cố định nhiệt độ gia nhiệt và đúng nhiệt độ nhiệt phân của hỗn hợp.

CHƯƠNG XVIII

MỘT SỐ NGUYÊN LIỆU HÓA CHẤT KHÁC

I. PHẨM MÀU NHUỘM:

1. Một phẩm màu sử dụng cho công nghiệp chế biến sản phẩm căn bản là cao su thiên nhiên hay cao su tổng hợp, cần phải có các điều kiện sau đây:

- a. Chịu nhiệt từ 100 – 200°C (chịu được sự gia nhiệt lưu hóa cao su).
- b. Không tan trong cao su, dung môi và chất hóa dẻo cao su.
- c. Bền với ánh sáng, nước, rượu savon và xút, trong hỗn hợp cao su.
- d. Không ảnh hưởng tới sự lưu hóa và bảo quản cao su.
- e. Mịn (vì độ mịn phần nào quyết định tính dễ khuếch tán và năng suất).
- f. Có khả năng nhuộm màu cao.
- g. Sắc màu thật tươi.
- h. Đạt mọi tính chất tổng quát của một phẩm màu mà ngành công nghiệp khác cần.

2. Phẩm màu được phân thành hai nhóm: vô cơ và hữu cơ.

Nhóm vô cơ được dùng nhiều trước 1925, ngày nay được thay thế bởi phẩm hữu cơ, trừ titanium dioxide (TiO_2) và carbon black, do có khuyết điểm: tỷ trọng cao, khả năng nhuộm màu yếu

(lượng dùng cao), cho sản phẩm đục không tươi màu, vài dẫn xuất chrome (crom) gia tốc lão hóa cao su và một số tham gia vào phản ứng lưu hóa do có lưu huỳnh tự do. Có thể kể tới nhuộm trắng: titanium dioxide, sulfite kẽm... Nhuộm đen: carbon black...Nhuộm vàng: chromate kẽm; oxyt sắt vàng... Nhuộm xanh lục: chromium hemitrioxide (Cr_2O_3) xanh lục...

Nhóm hữu cơ, là những chất tổng hợp đạt các điều kiện đã nêu, lượng sử dụng thấp nhưng có khả năng nhuộm cao, với điều kiện phải khuếch tán tốt trong hỗn hợp cao su. Nhóm này có vô số loại sản phẩm và có trên thị trường với vô số tên thương mại khác nhau, ta không thể nào kể hết. Tổng quát có thể chia thành hai nhóm: “toneur” (toner) không có khoáng tố như các loại monoazoic nitro hóa, diazoic benzidine, indanthrene, indigoid...v.v... Và “Toneur” có chứa ít nhất một khoáng tố như: các sulfonate azoic, carboxylate azoic, phosphate ungstomolybdate, các kim loại phức hợp v.v...

3. Vấn đề phẩm màu có kim loại đồng (Cu), đã gây ra nhiều tranh luận và ta đã biết Cu, Mn là kim loại gây lão hóa cao su nghiêm trọng, nhưng không hẳn mọi hợp chất có chứa nó đều độc hại (như phthalocyanine đồng), do đó có ba vấn đề đặt ra:

a. Trong một phân tử của hợp chất đồng, đồng có phải thực sự ở trạng thái phức hợp bền, không có ở trạng thái tự do?

b. Phẩm có đồng, từ các hợp chất đồng chế tạo ra phẩm này, có phải luôn luôn là không có đồng tự do?

c. Phẩm có đồng, không có đồng tự do, trong các điều kiện lưu hóa hay có sự hiện diện của chất khác, có bảo đảm là có tính bền không phóng thích ra đồng tự do?

Tốt hơn hết ta chọn phẩm màu loại khác có vô số trên thị trường không thể nào liệt kê ra hết, hoặc trường hợp có sử dụng thì thêm chất kháng đồng cho bảo đảm hơn (xem chương Chất phòng lão).

II. FACTICE:

Năm 1846, Jonas nghiên cứu phản ứng của acid nitric loãng với dầu lanh (lin) nóng, cho ra một chất nhão đặt tên “dầu cao su” (khác với dầu hột cao su). Ít năm sau, Fritz Sollier sử dụng vào chế biến vật liệu chống thấm nước từ phản ứng của acid nitric với dầu lanh có litharge. Kế đó, dầu cải với sulfur chloride. Nhưng chính nhà hóa học Pháp Roussin, vào năm 1858, là người đã báo cáo tường tận kết quả nghiên cứu về phản ứng của chloride sulfur với chất dầu trước Viện Hàn lâm Khoa học. Vào thời kỳ này, giá cao su thiên nhiên trên thị trường thế giới lên cao, các nhà sản xuất trên thế giới tìm cách hạ giá thành hỗn hợp cao su đi tới việc “độn chất dầu cao su” này và đặt tên là “Factice”. Cần phải nói không chỉ hạ giá thành, factice còn tăng cường cho hỗn hợp cao su một số tính chất đặc biệt, nên nó được sản xuất đại trà tại các nước phát triển Pháp, Đức, Anh v.v...

Phân loại

– *Factice trắng*: Phẩm thu được từ phản ứng nguội của S_2Cl_2 với dầu béo, dạng khối tán nghiền nhỏ. Phản ứng này là phản ứng sinh nhiệt (rót S_2Cl_2 vào dầu thật chậm ở thiết bị có hệ thống ngưng lạnh và làm nguội) tỷ lệ S_2Cl_2 sử dụng phải đúng để tránh chất sinh ra vẫn còn thể lỏng hay thể keo hoặc phản ứng sẽ dư dội kèm theo cháy bùng cho ra phẩm có màu sậm (lượng dùng đúng tùy thuộc vào chất lượng của loại dầu, lô hàng, kích thước và dạng thiết bị chứa, tốc độ khuấy trộn, vận tốc rót S_2Cl_2 v.v..) dầu và thiết bị chứa phải hoàn toàn không có nước (do S_2Cl_2 dễ bị nước phân tích). Factice thu được đem trung tính hóa với vôi ngâm nước, magnesium oxyt hay sodium bicarbonate, để nó không có xu hướng loại HCl trở nên mềm thành thể keo, và phải làm nguội nhanh trước khi đóng gói.

Factice trắng khó sử dụng cho hỗn hợp cao su lưu hóa nhiệt, do acid chlorine hydride phóng thích, hơn là factice nâu.

– *Factice nâu*: Phẩm thu từ phản ứng nhiệt của lưu huỳnh với dầu béo, dạng khối được tán nghiền nhỏ. Phản ứng này giống như

lưu hóa cao su với lưu huỳnh, các loại dầu thực vật và dầu động vật chưa no, loại không bay hơi hay ít bay hơi, chỉ số iodine tối thiểu là 80 đều dùng được.

Lưu huỳnh cho vào dầu nung nóng vừa khuấy trộn, khi thay đổi nhiệt độ và tỷ lệ lưu huỳnh sẽ được hàng loạt loại factice, từ thể keo đến thể rắn có màu nâu và cấu trúc dạng phiến nhỏ. Nhiệt độ quá thấp phản ứng xảy ra không trọn vẹn, quá cao sẽ dữ dội và có thể bốc cháy do khí H_2S thoát ra. Tổng quát có nhiều cách chế tạo factice, nhưng phương pháp tốt nhất sẽ cho sản phẩm không gây trì hoãn lưu hóa hỗn hợp cao su và sử dụng được cho hỗn hợp màu tươi.

Tác dụng của Factice:

Factice được sử dụng trong công nghiệp chế biến cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp (butadiene–styrene, neoprene) như là chất pha loãng (diluant).

– Ở hỗn hợp cao su sống: Giúp cho các hóa chất phụ gia và chất độn khuếch tán rất tốt trong cao su, nhất là độn các chất độn vô cơ, carbon black lượng cao. Tạo hỗn hợp tính bóng láng, không có tính keo dính, tăng tốc độ cán luyện và ép đùn và ổn định kích thước.

– Ở hỗn hợp cao su lưu hóa: Cải thiện độ chịu lão hóa tự nhiên, độ bền ánh nắng và ozone. Lượng dùng từ 5 – 10%, lực định dãn và độ cứng sản phẩm không bị biến đổi, nhưng lực kéo đứt và độ chịu ma sát giảm (lượng cao thích hợp cho sản xuất gôm tẩy). Lượng dùng trên 50% được xem là chất độn hữu cơ có tính đàn hồi, nhưng cần chỉnh tăng chất gia tốc lưu hóa, hoặc lưu huỳnh hoặc cả hai, hoặc thêm vào hỗn hợp magnesium carbonate, do tính làm chậm lưu hóa của hỗn hợp có factice (bởi sự phóng thích acid lúc gia nhiệt). Factice còn giúp cho hỗn hợp giảm hiện tượng “nổi mốc”, sản phẩm đúc có dạng đẹp rõ, và ít bị co rút.

Ứng dụng cho sản xuất vật dụng ép đùn, đúc (ống nước, ruột xe, dây điện,...) thảm cao su, đồ chơi trẻ em, gôm tẩy...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- ♦ Éléments de science et technologie du caoutchouc –manuel publié par l'institut français du caoutchouc – Jean Le Bras – 3^e édition
- ♦ Encyclopédie technologie de l'industrie du caoutchouc – G. Génin et B. Morisson – Tome I, II, III, IV – Dunod – Paris 1958
- ♦ Les dérivés chimique du caoutchouc naturel – J. Le Bras et A. Delalande – Dunod 1950
- ♦ Caoutchouc Synthétique Procédés et données économiques – J.P. Arlie – Publications de L'institut français du Pétrole – Sociétés des édition technique
- ♦ Polysar – Handbook – volume 1,2 – Polymer corporation limited Sarnia Canada
- ♦ Compounding ingredients for rubber – Third edition 1961 – Rubber world
- ♦ Dictionnaire des produits chimiques commerciaux et des drogues industrielles – A. Chaplet –cinquième édition – Dunod 1957
- ♦ Précis de technologie et de chimie industrielle Tome I, II, III. Pierre Carré – 5^e édition – J.B. Baillière et Fils – Paris
- ♦ Chimie moderne – L. Nikolaiev – 2^e édition – Moscou – Traduction française Edition Mir 1974
- ♦ Analyses chimiques des substances commerciales minérales et organiques la librairie polytechnique Baudry et C^{le} Paris.
- ♦ Dictionnaire de chimie pure et appliqué
- ♦ Traité de chimie organique – V.V. Richter – Tome I, II – Librairie polytechnique Ch. Béranges – Paris et Liège
- ♦ Cours d'analyse des produits, des industries chimiques – Tome I, II, Albert Maurice – 3^e édition – Dunod – Paris 1949

- ♦ Notes et formules de l'ingénieur – De Laharpe 18^e édition – Louis Geisler Paris 1916
- ♦ Couleur et peinture – Encyclopédies industrielles J.B. Baillièrre et Fils.
- ♦ Rubber chemicals:
 - + Société des usines chimiques Rhône–Poulenc
 - + E.I. Du Pont de Nemours et company
 - + Ouchi Shinko chemical industry C LTD
 - + Kawaguchi chemical industry C LTD
 - + Naugatuck chemical Division of United States Rubber C
 - + R.T. Vanderbilt C, Inc.
 - + Henley and C, Inc.
 - + Pensalt Chemicals Corp.
 - + American Cyanamid C
 - + Monsanto chemical C
 - + Farbenfabriken Bayer
 - + S.M.C et P.C de Saint Denis v.v...

MỤC LỤC

LỜI GIỚI THIỆU	5
CHƯƠNG I: ĐẠI CƯƠNG	7
A. LỊCH SỬ	7
I. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CÂY CAO SU	7
II. TIẾN BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHIỆP CAO SU TRÊN THẾ GIỚI	10
III. SƠ LƯỢC VỀ VIỆC TRỒNG CÂY CAO SU TRÊN THẾ GIỚI	13
B. TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN	14
I. HỆ THỐNG LATEX VÀ LATEX CAO SU	15
II. SỰ TẠO THÀNH LATEX CỦA CÂY CAO SU – CHÚC NĂNG SINH LÝ – SINH TỔNG HỢP CAO SU	16
C. PHÂN LOẠI CÂY CAO SU	17
I. CÂY CAO SU THUỘC HỌ EUPHORBIACEA	18
II. CÂY CAO SU THUỘC HỌ MORACÉAE	22
III. CÂY CAO SU THUỘC HỌ APOCYNACEAE	23
IV. CÂY CAO SU THUỘC HỌ ASELEPIADACEAE	25
V. CÂY CAO SU THUỘC HỌ COMPOSÉES	25
D. KHAI THÁC CÂY CAO SU HEVEA BRASILIENSIS EUPHORBIACÉX	30
I. THU HOẠCH LATEX CAO SU	30
II. SỰ CỐ – SỰ KÍCH SẢN MỦ	33
PHẦN PHỤ LỤC	36
I. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP THU HOẠCH LATEX Ở CÁC CÂY CAO SU KHÁC	36
II. TRUNG TÂM CÔNG NGHIỆP CHÍNH VÀ CÁC VIỆN KHẢO CỨU KHOA HỌC CAO SU QUỐC TẾ	37
CHƯƠNG II: THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT LATEX	41
A. THÀNH PHẦN LATEX	41
I. CẤU TRÚC THỂ GIAO TRẠNG	42
II. THÀNH PHẦN HÓA HỌC LATEX CÂY CAO SU	52
B. TÍNH CHẤT LATEX	60
I. LÝ TÍNH	60
II. TÍNH CHẤT SINH HÓA	62
III. TÍNH CHẤT THỂ GIAO TRẠNG	64

CHƯƠNG III: THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ CẤU TRÚC CAO SU	82
A. THÀNH PHẦN CAO SU SỐNG – CHẤT CẤU TẠO PHI CAO SU	82
I. PHÂN TÍCH CAO SU SỐNG	82
II. CẤU TẠO CỦA PHI CAO SU	83
B. TINH KHIẾT HÓA HYDROCARBON CAO SU	87
I. TRƯỜNG HỢP CAO SU KHÔ	87
II. TRƯỜNG HỢP LATEX	89
C. CẤU TẠO HÓA HỌC CAO SU	91
I. VỊ TRÍ CỦA NỐI ĐÔI	97
II. NHÓM TẬN CÙNG	100
III. CƠ CẤU LẬP THỂ	102
D. PHÂN ĐOẠN VÀ PHÂN TỬ KHỐI	102
I. CAO SU “SOL VÀ CAO SU “GEL”	102
II. PHÂN TỬ KHỐI	104
E. CAO SU KẾT TINH KHẢO SÁT VỚI QUANG TUYẾN X	108
I. TINH THỂ CAO SU	108
II. CAO SU “GEL HÓA”	108
III. KHẢO SÁT VỚI TIA X	108
IV. CẤU TRÚC PHÂN TỬ CAO SU	111
CHƯƠNG IV: HÓA TÍNH CỦA CAO SU	113
A. PHẢN ỨNG CỘNG	114
I. CỘNG HYDROGEN (HYDROGEN-HÓA)	114
II. CỘNG HALOGEN (HALOGEN HÓA)	115
III. CỘNG HYDRACID (TÁC DỤNG CỦA HYDRACID)	121
IV. SỰ KẾT HỢP VỚI OXYGEN (TÁC DỤNG VỚI OXYGEN)	124
V. TÁC DỤNG CỦA CÁC DẪN XUẤT NITROGEN	127
VI. TÁC DỤNG CỦA CÁC CHẤT KHÁC	128
VII. TÁC DỤNG CỦA HỢP CHẤT ETHYLENE	130
B. PHẢN ỨNG HỦY	134
I. TÁC DỤNG CỦA NHIỆT (SỰ CHUNG KHÔ)	134
II. TÁC DỤNG CỦA OXYGEN	135
C. PHẢN ỨNG ĐỒNG PHẢN HÓA VÀ ĐỒNG HOÀN HÓA (KẾT VÒNG)	137
I. PHẢN ỨNG KẾT VÒNG BỞI NHIỆT	138
II. PHẢN ỨNG KẾT VÒNG BỞI SỰ PHÓNG ĐIỆN	138

III. PHẢN ỨNG KẾT VÒNG BỞI HÓA CHẤT	139
IV. PHẢN ỨNG CỦA CÁC DẪN XUẤT CAO SU HYDROHALOGENUA HÓA	141
CHƯƠNG V: LÝ TÍNH CỦA CAO SU	145
A. THỬ NGHIỆM KÉO DẪN	148
I. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ	152
II. ẢNH HƯỞNG CỦA TỐC ĐỘ KÉO DẪN	153
III. ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN HỖN HỢP	155
IV. BIỂU THỊ CỦA ĐƯỜNG BIỂU DIỄN KÉO DẪN	156
V. MODULE: LỰC ĐỊNH DẪN	157
VI. SỰ THAY ĐỔI THỂ TÍCH CAO SU TRONG LÚC DẪN CĂNG	157
VII. ĐỘ DƯ CỦA CAO SU	159
VIII. “HYSTÉRÉSIS” CỦA CAO SU (HIỆN TƯỢNG TRỄ ĐÀN HỒI)	162
IX. HIỆN TƯỢNG NHIỆT	164
X. RACKING	166
B. NÉN ÉP CAO SU	167
C. BIẾN DẠNG LIÊN TỤC	169
D. TỈ TRỌNG CAO SU	171
E. TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CAO SU	171
F. TÁC DỤNG CỦA CHẤT LỎNG	173
CHƯƠNG VI: SỰ LƯU HÓA	178
A. ĐẠI CƯƠNG	178
I. LỊCH SỬ	178
II. ĐỊNH NGHĨA	180
III. CHẤT LƯU HÓA	181
B. LƯU HÓA VỚI LƯU HUỖNH	182
I. TRƯỜNG HỢP LƯU HUỖNH DUY NHẤT	182
II. LƯU HUỖNH VÀ CHẤT XÚC TIẾN LƯU HÓA	187
III. THUYẾT LƯU HÓA VỚI LƯU HUỖNH	192
C. LƯU HÓA VỚI CHẤT KHÁC	203
I. VỚI CHẤT PHÓNG THÍCH LƯU HUỖNH HAY PHI KIM CÙNG HỌ HOẶC CHẤT CÓ LƯU HUỖNH	203
II. LƯU HÓA VỚI CHẤT KHÁC	209

CHƯƠNG VII: SỰ OXY HÓA VÀ LÃO HÓA CAO SU THIÊN NHIÊN	217
A. OXY HÓA POLYENE, HYDROCARBON CAO SU	218
I. ĐẠI CƯƠNG	218
II. TỰ OXY HÓA	220
III. THUYẾT FARMER	222
IV. TÁC DỤNG CỦA CHẤT XÚC TÁC “HỎO OXYGEN”	225
V. TÁC DỤNG CỦA CHẤT OXY HÓA	226
VI. CHẤT BẢO VỆ (CHẤT KHÁNG OXYGEN)	235
B. SỰ LÃO HÓA CỦA CAO SU LƯU HÓA	236
I. SỰ TÁC KÍCH BỞI OXYGEN – ẢNH HƯỞNG NHIỆT VÀ ÁP LỰC	237
II. HIỆU QUẢ CỦA KHÓI ĐEN CARBON TRONG SỰ OXY HÓA	242
III. ẢNH HƯỞNG CỦA KIM LOẠI “HỎO OXYGEN”	243
IV. HIỆU ỨNG ÁNH NẮNG VÀ OZON	246
V. CÓ CHẾ BIẾN ĐỔI LÝ TÍNH CAO SU LƯU HÓA	252
CHƯƠNG VIII: LẬP CÔNG THỨC HỖN HỢP CAO SU CHO CHẾ BIẾN SẢN PHẨM TIÊU DÙNG	258
A. HỖN HỢP CAO SU	258
B. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁCH LẬP CÔNG THỨC	258
I. CÔNG THỨC PHÒNG THÍ NGHIỆM	259
II. CÔNG THỨC THỰC TẾ TẠI XƯỞNG	261
C. VẤN ĐỀ ĐẶT RA KHI LẬP CÔNG THỨC	264
I. PHÂN TÍCH	264
II. NGHIÊN CỨU	264
III. XÁC ĐỊNH	266
IV. VÀI LƯU Ý CẦN THIẾT	267
D. TIẾN HÀNH LẬP CÔNG THỨC – NGHIÊN CỨU ĐẶC BIỆT	269
I. CÔNG THỨC VÀ NGHIÊN CỨU TẠI PHÒNG THÍ NGHIỆM	269
II. CÔNG THỨC XƯỞNG VÀ NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG	271
E. THÍ DỤ HƯỚNG DẪN VỀ LẬP CÔNG THỨC PHÒNG THÍ NGHIỆM	272
I. PHÂN TÍCH	273
II. NGHIÊN CỨU	273
III. XÁC ĐỊNH	274
IV. TIẾN HÀNH LẬP CÔNG THỨC PHÒNG THÍ NGHIỆM	275

CHƯƠNG IX: QUI TRÌNH CHẾ BIẾN TỔNG QUÁT	
SẢN PHẨM CƠ BẢN LÀ CAO SU	281
A. TỒN TRỮ NGUYÊN LIỆU VẬT TƯ	282
B. CẮT XẼ CAO SU	282
C. HÓA DẼO CAO SU	283
I. NHỮNG TÁC DỤNG HÓA DẼO	283
II. LƯU Ý CẦN THIẾT	286
D. CÂN ĐONG	287
E. NHỒI TRỘN	287
I. NGUYÊN TẮC CHUNG	287
II. ĐIỀU KIỆN NHỒI TRỘN	289
F. ĐỊNH HÌNH	291
I. ĐỊNH HÌNH HỖN HỢP CAO SU	291
II. ĐỊNH HÌNH TỔNG THỂ SƠ BỘ SẢN PHẨM	293
G. LƯU HÓA	294
H. GIẢI NHIỆT	295
I. HOÀN TẮT – KCS	296
CHƯƠNG X: CÁC LOẠI NGUYÊN LIỆU CAO SU VÀ LATEX THIÊN NHIÊN	298
A. CAO SU THIÊN NHIÊN	298
I. CAO SU THƯỜNG DÙNG	298
II. CAO SU ĐẶC BIỆT	300
B. LATEX CAO SU THIÊN NHIÊN	303
I. LATEX CÓ ĐIỆN TÍCH ÂM	303
II. LATEX CÓ ĐIỆN TÍCH DƯƠNG	305
C. VÀI LƯU Ý KHI SỬ DỤNG CHO CHẾ BIẾN HÀNG TIÊU DÙNG	305
CHƯƠNG XI: CHẤT LƯU HÓA CAO SU	309
I. LƯU HUỖNH	310
II. SELENIUM	318
III. DISULFUR TETRAMETHYLTHIURAM	319
CHƯƠNG XII: CHẤT XÚC TIẾN LƯU HÓA	326
A. ĐỊNH NGHĨA	326
B. PHÂN LOẠI	326

I. DIPHENYLGUANIDIN: DPG	327
II. MERCAPTOBENZOTHAZOL: MBT	330
III. DISULFUR BENZOTHAZYL	336
IV. CYCLOHEXYL-2-BENZOTHAZYL SULFENAMIDE	340
V. MONOSULFUR TETRAMETHYL THIURAM	342
VI. DIETHYL DITHIOCARBAMATE KẼM	346
VII. PENTA METHYLENE DITHIOCARBAMATE PIPERIDINE	349
VIII. ISOPROPYLYXANTHATE KẼM	351
CHƯƠNG XIII: CHẤT TĂNG HOẠT VÀ TRÌ HOẢN LƯU HÓA	354
A. CHẤT TĂNG HOẠT LƯU HÓA (CÒN GỌI LÀ TĂNG TRỢ LƯU HÓA)	354
I. ĐỊNH NGHĨA	354
II. PHÂN LOẠI	354
III. NHỮNG CHẤT TĂNG HOẠT PHỔ BIẾN	354
B. CHẤT TRÌ HOẢN LƯU HÓA	363
I. ĐỊNH NGHĨA	363
II. NITROSODIPHENYLAMINE	363
CHƯƠNG XIV: CHẤT PHÒNG LÃO CHO CAO SU LƯU HÓA	365
A. ĐỊNH NGHĨA	365
B. PHÂN BIỆT	365
I. KHÁNG OXYGEN	365
II. KHÁNG KIM LOẠI Cu VÀ Mn	365
III. KHÁNG QUANG HỦY VÀ OZONE	366
C. SỰ PHÒNG KHÁNG PHỐI HỢP	366
I. KHÁNG OXYGEN	366
II. KHÁNG Cu VÀ Mn	367
III. KHÁNG QUANG HỦY VÀ OZONE	367
D. NHỮNG CHẤT PHÒNG LÃO SỬ DỤNG PHỔ BIẾN	367
CHƯƠNG XV: CHẤT ĐỘN TRONG CAO SU	382
A. ĐỊNH NGHĨA	382
B. PHÂN LOẠI	382
C. CÁC ĐIỂM LƯU Ý	383
D. CÁC LOẠI CHẤT ĐỘN THÔNG DỤNG	383

I. KHÓI CARBON ĐEN (CARBON BLACK)	383
II. BỘT ĐẤT: (SÉT THƯỜNG, SÉT KAOLIN, TINH ĐẤT ĐỎ...)	390
III. CARBONATE CALCIUM	393
IV. CÁC CHẤT ĐỘN DẪN XUẤT TỪ SiO ₂	395
V. MỘC CHẤT (LÍT-NIN, LIGNINE)	399
VI. BỘT CAO SU LƯU HÓA	400
VII. CHẤT ĐỘN PHA LOÃNG KHÁC	402
CHƯƠNG XVI : CHẤT HÓA DẼO CAO SU VÀ CHẤT "PEPTI" (CHẤT XÚC TIẾN HÓA DẼO CAO SU)	404
A. CHẤT HÓA DẼO CAO SU	404
I. CƠ CHẾ HÓA DẼO	404
II. CHỨC NĂNG CỦA CHẤT HÓA DẼO TRONG CAO SU	405
III. PHÂN LOẠI	406
B. CHẤT XÚC TIẾN HÓA DẼO: PEPTI (PEPTISANT; PEPTIZER)	455
I. CÁCH TÁC DỤNG	455
II. CHỨC NĂNG TRONG CAO SU	455
III. CÁCH DÙNG	456
IV. PHÂN LOẠI	457
CHƯƠNG XVII: CHẤT TẠO XỐP	468
I. CHẤT TẠO XỐP VÔ CƠ	468
II. CHẤT TẠO XỐP HỮU CƠ	471
III. CÁC CHẤT TẠO XỐP KHÁC	475
IV. VÀI CHẤT ĐẶC BIỆT SỬ DỤNG	477
CHƯƠNG XVIII: MỘT SỐ NGUYÊN LIỆU HÓA CHẤT KHÁC	479
I. PHẨM MÀU NHUỘM	479
II. FACTICE	481
TÀI LIỆU THAM KHẢO	483

CAO SU THIÊN NHIÊN

NGUYỄN HỮU TRÍ

Chịu trách nhiệm xuất bản: NGUYỄN MINH NHỰT

Biên tập: THANH LIÊM

Biên tập tái bản: BÍCH NGỌC

Sửa bản in: ANH DUY

Kỹ thuật vi tính: BÁCH TÙNG

NHÀ XUẤT BẢN TRẺ

161B Lý Chính Thắng - Quận 3 - Thành phố Hồ Chí Minh
ĐT: 39316289 - 39316211 - 38465595 - 38465596 - 39350973

Fax: 84.8.8437450 - E-mail: nxbtre@hcm.vnn.vn

Website: <http://www.nxbtre.com.vn>

CHI NHÁNH NHÀ XUẤT BẢN TRẺ TẠI HÀ NỘI

Phòng 602, số 209 Giảng Võ, p. Cát Linh, q. Đống Đa - Hà Nội

ĐT: (04)37734544 - Fax: (04)35123395

E-mail: chinhanh@nxbtre.com.vn

Khổ: ...cm x ...cm, số: .../CXB/.../Tre
Quyết định xuất bản số .../QĐ-Tre, ngày... tháng... năm...

In ... cuốn, tại Công ty ...

In xong và nộp lưu chiểu tháng ... năm ...