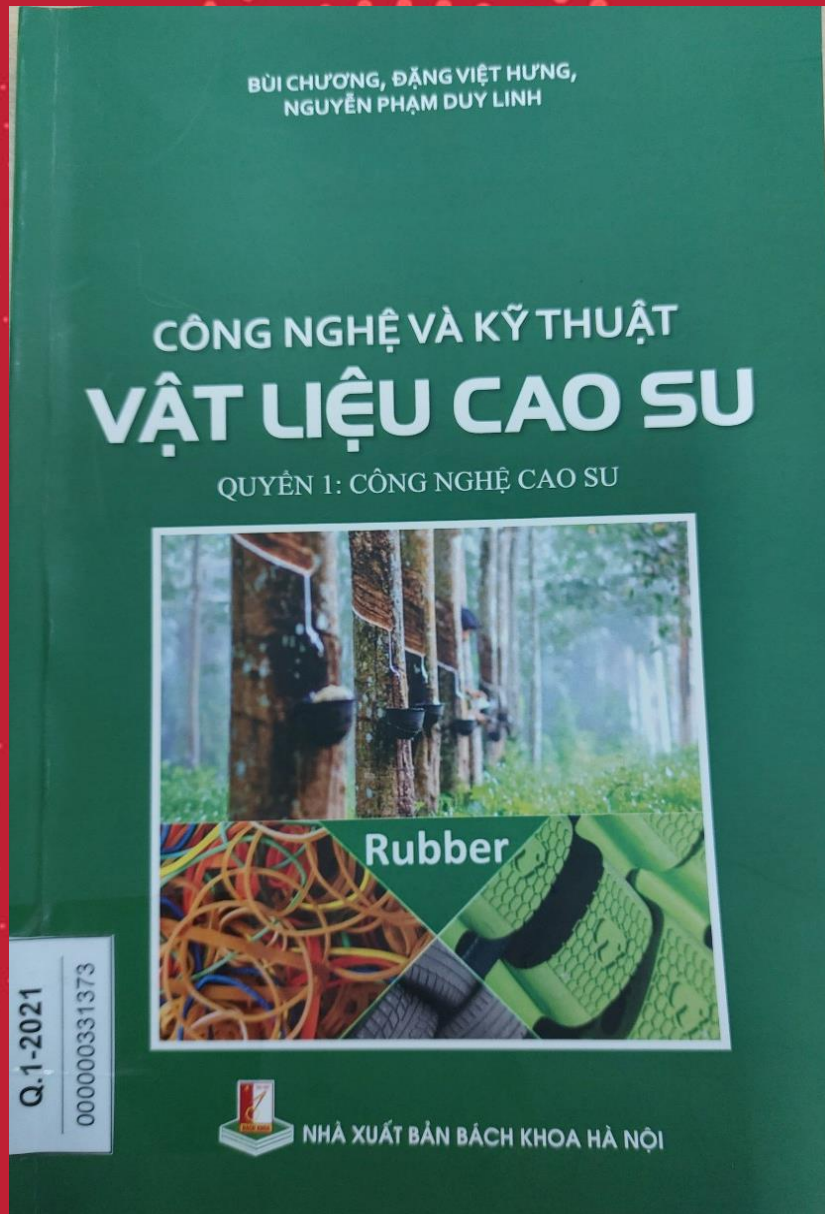




ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
TRUNG TÂM TRUYỀN THÔNG VÀ TRI THỨC SỐ

ẤN PHẨM THÔNG TIN TÓM TẮT

Công Nghệ và kỹ thuật vật liệu cao su
Quyển 1: Công nghệ cao su



NXB Bách Khoa Hà Nội, 2021

MỤC LỤC

NỘI DUNG	Slide
1. Lời nói đầu	3
2. Chương 1	4
3. Chương 2	6
4. Chương 3	25
5. Chương 4	30
6. Chương 5	38
7. Chương 6	42
8. Chương 7	48
9. Chương 8	65
10. Chương 9	71
11. Chương 10	74
12. Chương 11	77
13. Chương 12	83
14. Chương 13	88
15.Đánh giá	92
15. Kết luận	93

Cao su là một loại vật liệu polyme compozit có tính chất đặc biệt – tính đàn hồi elatic hay còn gọi là tính mềm cao. Nhờ có tính chất này cao su có khả năng biến dạng rất lớn, tới 500-1000% dưới tác dụng của ứng suất tương đối nhỏ và khôi phục gần như hoàn toàn kích thước, hình dạng ban đầu sau khi tháo tải. Vì vậy, cao su là loại vật liệu không thể thay thế trong nhiều ngành kỹ thuật khác nhau cũng như trong đời sống.

Vì vậy việc biên soạn bộ giáo trình có tính đến sự phát triển của khoa học và công nghệ cao su cũng như thực tế giảng dạy tại trường Đại học Bách Khoa là rất cấp thiết . Bộ sách giáo trình này được biên soạn dựa trên đề cương các môn học “ công nghệ cao su” và “Kỹ thuật vật liệu cao su”.

Quyển 1 “ Công nghệ cao su” được biên soạn bởi tập thể tác giả: GS.TS. Bùi Chương viết các chương 1,7,8 và mục 2.4 chương 2; PGS. TS Đặng Việt Hùng viết các chương 2,3,4,5,6; TS. Nguyễn Phạm Duy Linh viết các chương 9,10,11,12,13.

1.1. Thành phần hỗn hợp cao su

Thành phần của một hỗn hợp cao su được đặc trưng bởi các phối liệu ban đầu tạo nên hỗn hợp đó.

Thành phần hỗn hợp cao su rất đa dạng. Do đó, thành phần hỗn hợp cao su cần được lựa chọn cho từng sản phẩm cụ thể, ví dụ lốp xe, gioăng đệm, giày,...Tuy nhiên trong tất cả các hỗn hợp cao su đều có những hóa chất nhất định như cao su, chất độn, chất lưu hóa,...Một số hóa chất khác có thể có mặt trong sản phẩm này, nhưng không cần thiết cho sản phẩm khác. Thành phần cơ bản của các hỗn hợp cao su còn được gọi là đơn phối liệu.

1.2. Một số đặc trưng của cao su

Tất cả các loại cao su, còn được gọi là elastome, cho đến nay đều là những hợp chất cao phân tử với các đơn vị cấu trúc (mắt xích) lặp lại. Tính chất cao su phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc, thành phần hóa học,, khối lượng phân tử và phân bố khối lượng phân tử, cũng như sự sắp xếp tương đối của các đại phân tử cao su.

Cấu trúc của các mắt xích lặp lại trong phân tử sẽ quyết định các tính chất chính của cao su, trước hết là khả năng khâu mạch hoặc phân hủy. Nhìn chung các loại cao su có thể chia làm 2 nhóm

CHƯƠNG 1: KHÁI NIỆM VỀ HỖN HỢP CAO SU (TIẾP)

- Nhóm có mắt xích không no
- Nhóm có mắt xích no hoặc mắt xích cơ nguyên tố.

Tính chất công nghệ của cao su polyisoprene.

Cao su IR được sản xuất công nghiệp với độ nhớt Mooney xác định (khoảng 71 -85 hoặc 50-60 đơn vị tùy thuộc loại sản phẩm. Khác với cao su thiên nhiên, cao su IR không cần sơ luyện nhiều vẫn có tính chất dẻo đàn hồi tương tự cao su tự nhiên.

- Tính chất của cao su lưu hóa

Các tính chất của cao su lưu hóa đi từ IR cũng gần với tính chất của cao su lưu hóa đi từ cao su thiên nhiên.

Cao su polyisoprene có thể thay thế cao su thiên nhiên trong việc chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật và dân dụng khác.

2.1. Cao su tự nhiên: là loại polyme tự nhiên được chế tạo từ mủ cây cao su (latex) *Hevea Brasiliensis* bằng cách kết tụ.

Cao su tự nhiên được sản xuất với quy mô lớn, chủ yếu từ các nước Đông Nam Á (Thái Lan, Indonesia, Malaysia, Việt Nam).

2.1.1. Chế tạo và phân loại cao su tự nhiên

Hiện nay trong sản xuất công nghiệp, các sản phẩm cao su kỹ thuật từ cao su thiên nhiên chủ yếu sử dụng cao su thiên nhiên định chuẩn. Theo tiêu chuẩn Việt Nam, cao su định chuẩn được ký hiệu là SVR (Standard Vietnamese Rubber).

2.1.2. Thành phần và cấu tạo hóa học cao su tự nhiên

Cao su thiên nhiên có thành phần polyme cao su (là phần chủ yếu), các hợp chất chứa nito (chủ yếu là protein), các chất chiết axeton, tro (các chất vô cơ), hơi ẩm. Hàm lượng các thành phần trên có thể thay đổi trong phạm vi rộng tùy thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó quan trọng nhất là phương pháp chế tạo.

2.1.3. Tính chất của cao su tự nhiên

- a) Tính chất vật lý*
- b) Tính chất công nghệ*
- c) Lưu hóa cao su tự nhiên*

2.2. Cao su tổng hợp

- Cao su tổng hợp thông dụng, đại diện là cao su polyisoprene (IR), hoặc cao su butadiene (SBR)
- Cao su tổng hợp chuyên dụng dùng để chế tạo các sản phẩm cao su với một số tính chất đặc biệt, chẳng hạn bền với các môi trường khác nhau, chống cháy, chống thấm khí...

2.2.1. Cao su polyisoprene (IR)

Cao su polyisoprene được sản xuất lần đầu ở Liên Xô, có cấu tạo cũng như tính chất gần giống với cao su thiên nhiên.

2.2.2. Cao su Butadien (BR)

Tính chất công nghệ của cao su BR. Tính chất cao su lưu hóa trên cơ sở BR cấu trúc điều hòa (loại CKD) có nhiều đặc tính quý, đặc biệt là độ đàn hồi cao, chịu lạnh tốt và chịu mài mòn tốt.

2.2.3. Cao su butadien – styrene (SBR)

Cao su butadiene – styrene là loại cao su tổng hợp được phổ biến rộng rãi nhất hiện nay. Đó là nguyên liệu dồi dào, công nghệ sản xuất hoàn chỉnh và tính chất sản phẩm rất ổn định.

2.2.4. Cao su butadien – nitril (NBR)

Cao su butadien là sản phẩm đồng trùng hợp giữa butadien và acrylonitril (nitril của axit acrylic) bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương.

Tính chất công nghệ của cao su NBR có thể được sản xuất với tính chất dẻo đàn hồi khác nhau.

2.2.5. Cao su Cloropren (CR)

Loại CR có thể chia thành hai nhóm

- Loại không chứa lưu huỳnh trong phân tử
- Loại có chứa lưu huỳnh trong phân tử

Nguyên tử trong phân tử CR làm cho cao su CR không cháy, đồng thời độ phân cực của phân tử làm cho CR bền với các dung môi hydrocacbon no và bám dính tốt với kim loại

2.2.6. Cao su cacboxylat

Cao su cacboxylat là polyme vô định hình và không kết tinh khi kéo giãn, có khả năng lưu hóa bởi các oxit và hydroxit kim loại có hóa trị thay đổi.

2.2.7. Cao su etylen-propylene (EPR, EPDM)

Cao su etylen-propylene là copolymer của etylen với propylene được chế tạo theo phương pháp trùng hợp dung dịch với sự có mặt của xúc tác phức alkyl nhôm và hợp chất halogen vanadi.

Tính chất công nghệ của cao su: Khả năng gia công phụ thuộc vào các tính chất dẻo – đàn hồi của cao su. Các cao su EPR và EPDM rất ổn định khi được dẻo hóa (sơ luyện).

Tính chất lưu hóa: Cũng như đa số các cao su không kết tinh khác, cao su EPR và EPDM không độn lưu hóa có độ bền cơ học khá thấp. Do đó chúng thường được sử dụng với các chất độn gia cường để tạo ra sản phẩm cao su kỹ thuật độ bền cao

2.2.8. Cao su butyl (IIR):

Cao su butyl là sản phẩm đồng trùng hợp của isobutylene và isoprene. Cao su IIR có các tính chất cách điện cao và ít thay đổi theo độ ẩm môi trường.

Tính chất công nghệ: Cao su IIR và hỗn hợp từ IIR có thể gia công bình thường trên các thiết bị gia công cao su thông dụng. Tuy nhiên nhược điểm là dễ dàng chảy dẻo, do đó khó duy trì hình dạng sau khi tạo hình.

Tính chất lưu hóa: Cao su IIR lưu hóa có độ bền nhiệt và bền ozon cao, độ thấm thấu khí rất thấp, bền với nước và các môi trường xâm thực, các tính chất cách điện cao.

2.2.9. Cao su silicon

Cao su silicon là hợp chất silic cao phân tử được chế tạo bằng cách trùng ngưng các silandiols.

Tính chất công nghệ của cao su silicon: Mặc dù có khối lượng phân tử lớn, cao su silicon có độ nhớt thấp và dễ chảy dẻo. Để tăng cường tính cơ học, cần đưa vào hỗn hợp cao su các chất độn gia cường, trong đó quan trọng nhất là oxit silic (SiO_2).

Tính chất lưu hóa: Cao su silicon lưu hóa có độ bền ozon, bền lão hóa nhiệt rất cao. Độ bền lão hóa nhiệt còn được cải thiện hơn khi đưa hỗn hợp cao su oxit sắt (III) hoặc một số muối sắt, chẳng hạn oxalat sắt.

Cao su silicon được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm đòi hỏi một số tính chất đặc biệt.

2.2.10. Cao su polysunphit (tiokol)

Cao su polysunphit thường được gọi là tiokol, là sản phẩm trùng ngưng của các polysunphit kim loại kiềm với các hợp chất dihalogen, chẳng hạn dicloetan, diclohydrin glyxerin, dicloetylfoan,

Do có hàm lượng lưu huỳnh lớn, Tiokol rắn dễ dàng phối trộn với than kỹ thuật và các chất độn khác trên các thiết bị gia công cao su thông thường .

Tiokol lỏng chiếm 80% tổng sản lượng được sản xuất. Đơn phối liệu của Tiokol lỏng cũng tương tự như tiokol rắn.

Cao su tiokol rắn được sử dụng để chế tạo các ống bơm nhiên liệu, trục in, các loại gioăng, đệm, túi chịu dầu,..Tuy nhiên nhược điểm của tiokol là có mùi khó chịu.

Tiokol lỏng được sử dụng trong nhiều lĩnh vực. Nhờ khả năng lưu hóa ở nhiệt độ thấp và hầu như không co ngót, có độ bền cao.

2.2.11. Cao su Fluor

Nhu cầu ứng dụng các vật liệu có độ đàn hồi elastic cao, chịu được cả nhiệt độ cao lẫn nhiệt độ thấp, bền với môi trường xâm thực khắc nghiệt.

Cao su fluor được chế tạo chủ yếu bằng cách trùng hợp nhũ tương các monome flo hóa, phổ biến nhất là các florolephin, copolymer của florolephin và các peflorvinyl este.

Tính chất công nghệ của công nghệ cao su fluor

Cao su fluor có khối lượng phân tử lớn và tương tác giữa các phân tử cũng lớn, do đó độ nhớt Mooney của cao su rất cao. Khi sơ luyện, cao su không bị phân hủy và độ nhớt không giảm.

Hỗn hợp cao su fluor có thể lưu hóa bằng peoxit hữu cơ, một số amin hoặc lưu hóa bằng bức xạ ion hóa.

Tính chất cao su fluor lưu hóa phụ thuộc nhiều vào tác nhân nhân hóa cũng như chất độn sử dụng.

Cao su fluor thường được dùng chế tạo các sản phẩm làm việc trong môi trường xâm thực khắc nghiệt và nhiệt độ cao như vòi ống vận chuyển các chất lỏng nóng. Nhược điểm là nặng và gia công phức tạp.

2.2.12. Polyetylen sunphoclo hóa (SCPE)

Khi thay thế 1 phần các nguyên tử hydro trong polyetylen (PE) bằng các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác, khả năng kết tinh của PE giảm xuống và tạo ra được vật liệu có tính mềm cao (elastic).

Tính chất công nghệ của SCPE có thể gia công trên các thiết bị gia công cao su thông thường, nhưng do có tính ăn mòn nên đòi hỏi bề mặt các thiết bị (trục cán, khuôn lưu hóa,...) phải được xử lý chống ăn mòn.

Tính chất cao su lưu hóa, do không có các liên kết không no trong mạch chính, cao su SCPE lưu hóa độ bền nhiệt và chịu ozon rất tốt. SCPE rất có triển vọng trong ứng dụng làm lớp phủ bóng và mềm dẻo trên bề mặt vật liệu khác như gỗ, kim loại, da vải,..

2.2.13. Cao su uretan

Cao su uretan được chế tạo bằng cách cho tác dụng ete hoặc este có nhóm hydroxyl với diisoxyanat.

Đặc tính của cao su uretan có độ bền và độ cứng cao, chịu xé tốt, khả năng chịu mài mòn cao. Độ bền chống mài mòn của cao su uretan cao hơn tất cả các loại cao su hiện có.

Nhược điểm của cao su uretan là có xu hướng bị thủy phân, dễ bị phá hủy bởi nước nóng, hoặc hơi nước, sinh nhiều nhiệt khi biến dạng nhiều lần (biến dạng theo chu kỳ).

Cao su uretan thường được dùng để chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật đòi hỏi độ bền cao, chống mài mòn và tải trọng va đập.

2.3. Một số cao su lỏng

Việc chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật từ các loại cao su rắn, khối lượng phân tử lớn, là một quá trình nhiều giai đoạn đòi hỏi tiêu thụ nhiều năng lượng và công lao động. Vì vậy để đơn giản quá trình này, đối với một số loại sản phẩm có thể sử dụng cao su lỏng – tức là các oligome của cao su có khối lượng phân tử gần với giá trị khối lượng một segment của phân tử cao su.

Những cao su lỏng được sử dụng phổ biến thường có các nhóm chức năng hoạt động ở cuối mạch. Những nhóm chức năng này có tác dụng làm tăng khối lượng phân tử của vật liệu.

2.3.1. Cao su uretan lỏng

Cao su uretan lỏng được điều chế tương tự như cao su uretan rắn.

2.3.2. Một số oligomer hydrocacbon có nhóm chức năng ở cuối.

Mặc dù cao su uretan lỏng có nhiều tính chất quý báu nhưng vẫn không được coi là nguyên liệu chủ yếu cho công nghệ tạo hình cao su lỏng. Đó là bên cạnh một số nhược điểm như chịu nước kém, cao su uretan còn có giá thành cao do nguyên liệu đầu vào đắt. Để thay thế oligomer ete/este, đã sử dụng các oligomer hydrocacbon có nhóm chức ở cuối mạch, trong đó phổ biến nhất là các oligobutadien-, oligoisobutylen – và oligoisoprenediol.

2.3.3. Cao su silicon lỏng

Thông thường, cao su silicon lỏng được sử dụng ở dạng hỗn hợp một thành phần (trong đó có cao su silicon lỏng, chất độn, chất đóng rắn, chất xúc tác đóng rắn,...) hoặc hai thành phần (trong đó cao su và các cấu tử khác là một thành phần và chất xúc tác đóng rắn làm một thành phần).

Cao su silicon lỏng thường được sử dụng làm vật liệu đúc các sản phẩm như lớp bọc cách điện chịu nhiệt, chịu ẩm cho các chi tiết máy, gioăng đệm chịu nhiệt, chống rung hoặc chất phủ chống ăn mòn cho các thiết bị trong công nghiệp thực phẩm, giấy, dược phẩm.

2.4. Latex

Latex dùng để chỉ các hệ keo của polyme phân tán trong nước. Các polyme này tương đối ít trong nước, có dạng các hạt với kích thước trong khoảng 50 – 300 nm. Cần chú ý là khoảng kích thước hạt này là thường gặp nhất, tuy nhiên vẫn có những latex với các hạt chỉ khoảng 30-40nm, hoặc ngược lại có latex với các hạt lớn tới 10^4 nm. Một điểm quan trọng cần chú ý là các hạt polyme trong latex không phải là các đại phân tử polyme riêng rẽ (có nghĩa là latex không phải là dung dịch polyme trong nước) cũng không phải là block các đại phân tử mà trong đó giữ nguyên các tính chất vĩ mô của polyme.

Ngoài ra, latex còn là một hệ keo, do đó tất cả các loại latex đều phải được ổn định bằng các chất hoạt động bề mặt có nhóm hydrat hóa.

2.4.1. Phân loại latex

a) Phân loại theo nguồn gốc latex

- Latex cao su tự nhiên: là nhựa của các loại thực vật có chất cao su (bao gồm cả cây thân gỗ và dây leo). Tuy nhiên trên thực tế, latex cao su thiên nhiên chỉ được khai thác từ cây cao su (*Hevea brasiliensis*).

- Latex tổng hợp: được thu bằng cách trùng hợp nhũ tương các hydrocacbon họ dien hặc đồng trùng hợp hydrocacbon diên và hydrocacbon vinyl. Latex tổng hợp là loại đa dạng nhất và được sử dụng rộng rãi nhất.

- Latex nhân tạo được sản xuất từ các loại cao su tổng hợp không theo phương pháp trùng hợp nhũ tương.

- Latex biến tính: là latex đã qua xử lý bằng cách nào đó, trước hết là xử lý hóa học. Như vậy latex biến tính có thể bao gồm tất cả các loại latex nói trên (latex CSTN, latex tổng hợp, latex nhân tạo) với điểm chung là đã qua xử lý.

Một số các phân loại khác: Một cách phân loại phổ biến là phân loại theo bản chất hóa học của polyme. Cách này rất cần thiết đối với latex tổng hợp, nhưng cũng có thể áp dụng với các loại latex khác.

2.4.2. Các đặc trưng cơ bản của latex

a) Kích thước, hình dạng hạt và độ đa phân tán.

Kích thước hạt pha phân tán là đặc trưng cơ bản của mọi hệ keo. Vì vậy, với latex, đây là một trong những đặc trưng quan trọng nhất quyết định các tính chất lưu biến, tính chất quang,...của hệ vật liệu này.

b) Nồng độ latex

Latex là một hệ nhiều cấu tử, trong đó ngoài hai cấu tử chính cao su và nước còn nhiều thành phần khác. Xác định từng cấu trúc riêng biệt thường rất phức tạp, vì vậy nồng độ latex thường xác định theo phần khô tổng thể còn lại sau khi làm bay hơi nước đến khối lượng không đổi.

c) Hàm lượng cao su

Hàm lượng cao su được tính bằng % khối lượng cao su so với lượng latex ban đầu.

d) Độ ổn định khi chịu tác động cơ học

Khi chịu tác động cơ học, các hạt cao su trong latex có thể bị vỡ lớp vỏ bảo vệ, kết tụ lại với nhau và đông tụ lại, phá vỡ hệ keo của latex. Vì vậy độ ổn định của latex khi chịu tác động cơ học được đánh giá bằng thời gian tác động cơ học (thường bằng cách khuấy tốc độ cao) cho đến khi latex xuất hiện các hạt cao su nhỏ thấy được bằng mắt thường.

2.4.3. Latex CSTN

Để sản xuất công nghiệp, cây cao su được trồng tập trung trong các đồn điền (vì vậy cao su thiên nhiên còn được gọi là cao su đồn điền) chủ yếu ở các vùng nhiệt đới Đông Nam Á.

Trong latex CSTN có thể chia (một cách quy ước) ra 3 pha cơ bản: pha nước, pha cao su và pha các phần tử không cao su.

Trong sản xuất công nghiệp hiện nay áp dụng ba phương pháp cô đặc latex cao su thiên nhiên: Tách kem (lắng tách), cô đặc ly tâm và cô đặc bằng bay hơi tự nhiên.

Phương pháp tách kem là quá trình điển hình. Do tỷ trọng của pha cao su và pha nước (serum) chênh lệch nhau – pha cao su có tỷ trọng nhỏ hơn - các hạt cao su sẽ dần nổi lên trên, tạo thành lớp giàu cao su ở phía trên (còn gọi là kem).

Ưu điểm của phương pháp này là công nghệ đơn giản, không đòi hỏi thiết bị đắt tiền, tốn ít năng lượng, hàm lượng cao su khô cao, loại bỏ được nhiều tạp chất không cao su.

Nhược điểm của phương pháp này là năng suất thấp, quá trình tạo kem có thể vẫn tiếp tục khi bảo quản sản phẩm và hiệu quả tạo kem phụ thuộc vào tính chất của latex ban đầu.

Phương pháp ly tâm: Có thể coi một cách gần đúng phương pháp ly tâm là phương pháp tách kem “có gia tốc”. Trong phương pháp này, quá trình lắng xảy ra mà không có sự bổ sung hóa chất thúc đẩy tạo kem. Các hạt cao su nổi lên nhờ sự khác biệt về tỷ trọng với serum theo phương trình Stocks.

Ưu điểm của phương pháp ly tâm là năng suất cao, latex sạch do không có các chất bổ sung tạo kem. Nhược điểm của phương pháp là đòi hỏi thiết bị đắt tiền và sự cần thiết thường xuyên điều chỉnh tinh (vi chỉnh) thiết bị.

- Phương pháp bay hơi: Phương pháp này đơn giản là cho bay hơi tự nhiên khỏi latex, nhờ đó hàm lượng nước giảm dần và nồng độ latex tăng lên.

Ưu điểm của phương pháp bay hơi là có thể thu được latex nồng độ cao và không phụ thuộc vào tính chất ban đầu của latex (trừ độ ổn định).

Nhược điểm là tất cả các chất không cao su ban đầu đều ở lại trong latex. Tổn thất cao su khá cao do một phần cao su có thể bị đông tụ trong quá trình bay hơi. Ngoài ra năng lượng cần thiết để làm bay hơi nước cũng lớn hơn nhiều so với các phương pháp cô đặc như tách kem hoặc ly tâm. Vì vậy, có thể áp dụng cách cô đặc hai giai đoạn: giai đoạn đầu là ly tâm, giai đoạn sau là bay hơi để thu được latex nồng độ cao.

2.2.4. Latex tổng hợp

Latex tổng hợp là nhóm nhiều chủng loại nhất và có khối lượng sử dụng nhiều nhất trong các loại latex.

Một số latex tổng hợp thông dụng nhất :

a) Latex butadiene-styren

Latex butadiene-styren được chế tạo bằng cách đồng trùng hợp nhũ tương butadiene và styren. Tính chất latex được xác định chủ yếu bởi tỷ lệ các mắt xích styren và butadiene trong thành phần polyme.

b) *Latex butadiene – acrylonitril*

Latex butadiene – acrylonitril có khả năng chịu dầu tốt hơn so với latex butadiene-styren do có nhóm phân cực acrylonitril.

c) *Latex cloropren*

Ưu điểm chính của latex cloropren là độ bền cao của gel chưa lưu hóa do polycloropren có xu hướng kết tinh. Ngoài ra, màng polycloropren dễ lưu hóa mà không cần lưu huỳnh. Polycloropren có độ bám dính cao với nhiều loại vật liệu, do đó latex cloropren được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các chất kết dính.

Nhược điểm lớn nhất của latex cloropren là dễ bị lão hóa trong quá trình bảo quản.

2.4.5. Latex nhân tạo

Khác với Latex tổng hợp, latex nhân tạo được chế tạo bằng các phân tán các polyme đã trùng hợp sơ bộ vào nước. Phương pháp này áp dụng với các polyme không thể chế tạo theo phương pháp trùng hợp nhũ tương: cis-1,4 polyisoprene, etylen-propylene, poly-butadiene trùng hợp anion, cao su butyl trùng hợp cation.

3.1. Quá trình lưu hóa

Lưu hóa là công đoạn cuối cùng trong quá trình công nghệ chế tạo sản phẩm cao su. Sau công đoạn này, tính chất của hỗn hợp cao su thay đổi về chất và tạo ra khả năng sử dụng của sản phẩm cao su. Khá nhiều tính chất vật lý của cao su và hỗn hợp cao su không thay đổi, hoặc thay đổi không đáng kể, sau khi lưu hóa, chẳng hạn khối lượng riêng, độ dẫn nhiệt, nhiệt dung riêng, hằng số cách điện của hỗn hợp cao su và cao su lưu hóa là như nhau, với các phương pháp đo có độ chính xác 0,5%. Thậm chí với một số tính chất, không phát hiện ra sự thay đổi với độ chính xác của phép đo tới 0,02- 0,05%.

3.1.1. Hiểu biết chung về phản ứng lưu hóa

Hiện nay, hiện tượng lưu hóa đã được thừa nhận chung là quá trình biến đổi hóa học thuần túy xảy ra trong polyme cao su. Cấu tạo hóa học của cao su lưu hóa lý tưởng bao gồm hệ thống các đoạn phân tử được nối với nhau bằng các liên kết có độ phân cực thấp.

3.1.2. Ảnh hưởng của chế độ lưu hóa đến tính chất cơ lý của cao su lưu hóa

Chế độ lưu hóa có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất cơ lý của cao su lưu hóa, đặc biệt khi sử dụng các chất xúc tiến lưu hóa hoạt động mạnh.

Trong quá trình lưu hóa với nhiệt độ không đổi, các tính chất cơ lý khác nhau của cao su lưu hóa cũng thay đổi theo các cách khác nhau.

Quy luật chung cho tất cả các loại cao su lưu hóa là thời gian lưu hóa, các tính chất bền đầu tiên tăng dần, sau đó bắt đầu giảm dần.

Một vấn đề quan trọng là ảnh hưởng của chế độ lưu hóa đến sự lão hóa cao su trong quá trình bảo quản sau lưu hóa. Chính vấn đề này liên quan đến một số khái niệm có tính công nghệ - thời gian lưu hóa tối ưu, hay nói ngắn gọn là lưu hóa tối ưu.

Theo quan điểm công nghệ, một điều quan trọng là tốc độ lão hóa cao su phụ thuộc vào mức độ lưu hóa. Mức độ lưu hóa càng cao thì cao su lão hóa càng nhanh khi bảo quản. Trái lại, khi cao su chưa lưu hóa hoàn toàn, độ bền lại tăng lên trong giai đoạn đầu của quá trình lão hóa.

3.1.3. Phương pháp xác định tốc độ lưu hóa và lưu hóa tối ưu.

Yếu tố chủ yếu quyết định tốc độ lưu hóa chính là tốc độ hình thành các liên kết ngang tạo nên mạng lưu hóa. Tốc độ hình thành liên kết ngang có thể xác định được cả bằng phương pháp vật lý lẫn phương pháp hóa học. Thông thường các phương pháp hóa học chỉ sử dụng trong phòng thí nghiệm với mục đích nghiên cứu.

Phương pháp quan trọng và phổ biến nhất để xác định tốc độ lưu hóa và thời gian lưu hóa tối ưu là xác định sự phụ thuộc của các tính chất cơ lý vào thời gian lưu hóa.

3.2. Lưu huỳnh

Ở trạng thái tự do, lưu huỳnh tồn tại trong vài dạng thù hình với độ ổn định nhiệt hạn chế. Để lưu hóa các cao su có liên kết đôi trong mạch chính, lưu huỳnh được sử dụng để kết hợp với các chất xúc tiến lưu hóa và trợ xúc tiến. Hàm lượng lưu huỳnh trong hỗn hợp cao su được quyết định bởi bản chất cao su. Nếu không sử dụng chất xúc tiến lưu hóa, phản ứng lưu hóa xảy ra rất chậm và tiêu tốn nhiều năng lượng. Ngoài ra, một phần lớn lưu huỳnh không tạo ra cầu nối giữa các phân tử mà tạo ra vòng sunphit trong một phân tử cao su.

3.3. Các peoxit hữu cơ

Đối với một số cao su không có liên kết đôi trong mạch chính như cao su siloxane, cao su fluor., tác nhân lưu hóa được sử dụng phổ biến là các peoxit hữu cơ. Các peoxit này thường ổn định ở nhiệt độ gia công cao su (khoảng 100°C) và dễ dàng phân hủy thành các gốc tự do ở nhiệt độ lưu hóa (khoảng 300°C trở lên)

Hàm lượng peoxit trong hỗn hợp cao su, tùy thuộc vào bản chất cao su và peoxit, có thể dao động trong khoảng rộng, từ 0,5 phr cho tới 10 phr.

Cao su lưu hóa bằng peoxit có độ bền nhiệt cao và chịu lão hóa tốt do hình thành các liên kết ngang C-C bền vững trong quá trình lưu hóa.

3.4. Nhựa phenol fomandehit (PF)

Nhựa PF dùng để lưu hóa các cao su không no, đặc biệt là các cao su có độ không no thấp như cao su butyl, cao su EPDM.

Trong quá trình lưu hóa hình thành liên kết ngang C- C và C-O-C có khả năng chịu nhiệt cao, cao su lưu hóa bằng PF có độ chịu nhiệt cao và bền với lão hóa nhiệt.

Nhựa PF được sử dụng rộng rãi để lưu hóa cao su butyl và blend butyl-EPDM trong chế tạo các túi hơi, cốt hơi phục vụ cho việc lưu hóa lốp ô tô.

3.5. Tia phóng xạ

Dưới tác dụng của tia phóng xạ năng lượng cao, trong cao su xảy ra hiện tượng ion hóa. Các ion và điện tử tự do sơ cấp này sẽ biến đổi thành các gốc tự do hoặc gốc ion, dẫn đến các phản ứng hóa học trong cao su: phân hủy, tạo cấu trúc, vòng hóa, đồng phân hóa...Hướng của các phản ứng này phụ thuộc vào bản chất cao su cũng như các phụ gia khác trong hỗn hợp cao su.

Hiệu quả lưu hóa bằng tia phóng xạ được đánh giá qua liều lượng chiếu xạ mà tại đó cao su lưu hóa đạt được các tính chất tối ưu. Thông thường, liều lượng chiếu xạ cần thiết để đạt các tính chất tối ưu của cao su hóa là vào khoảng 0,2 – 0,5MJ/kg. Đối với cao su siloxan, liều lượng này thường không quá 0,1 MJ/kg.

CHƯƠNG 4: CÁC CHẤT XÚC TIẾN, TRỢ XÚC TIẾN, XÚC TIẾN LƯU HÓA VÀ CÁC CHẤT HỖ LƯU

Lưu hóa cao su bằng lưu huỳnh mà không có các chất bổ trợ là một quá trình kéo dài, tốn năng lượng và sản phẩm có các chỉ tiêu cơ lý thấp. Vì vậy trong hỗn hợp cao su có thêm một số chất để thúc đẩy quá trình lưu hóa - các chất xúc tiến lưu hóa và trợ xúc tiến lưu hóa được gọi là chất xúc tiến và trợ xúc tiến.

Chất xúc tiến là những chất được đưa vào hỗn hợp cao su để thúc đẩy quá trình lưu hóa và cải thiện các tính chất cơ lý của cao su lưu hóa. Một số chất xúc tiến có thể đồng thời là chất lưu hóa. Chẳng hạn xúc tiến họ tiuram hoặc polysunphit có thể lưu hóa một số loại cao su mà không cần có lưu huỳnh.

Chất trợ xúc tiến được đưa vào hỗn hợp để tăng cường hoạt tính của chất xúc tiến. Các trợ xúc tiến thường là oxit kim loại và axit béo.

Chất xúc tiến có thể là hữu cơ hoặc vô cơ. Tuy nhiên hiện nay chỉ sử dụng các chất xúc tiến hữu cơ do những đặc điểm ưu việt của chất xúc tiến này.

Hiện nay có hàng trăm loại xúc tiến hữu cơ, nhưng trên thực tế chỉ có vài loại được sản xuất với số lượng lớn. Ngoài ra có một số xúc tiến chỉ sử dụng cho những sản phẩm có tính chất đặc biệt.

4.1. Các chất xúc tiến

Các chất xúc tiến có ảnh hưởng trực tiếp đến động học lưu hóa cao su, cụ thể là đến 3 giai đoạn: cảm lưu, lưu hóa và dài lưu hóa tối ưu.

Sử dụng đồng thời xúc tiến.

Trong hỗn hợp cao su, các chất xúc tiến thường được sử dụng đồng thời (nghĩa là có hai hoặc nhiều hơn các chất xúc tiến trong hỗn hợp cao su) nhằm mục đích đẩy mạnh quá trình lưu hóa. Các chất xúc tiến được sử dụng đồng thời, còn gọi là hệ xúc tiến, có tác dụng kích hoạt lẫn nhau và ảnh hưởng đến tính chất cao su lưu hóa: thay đổi đường cong biến dạng – ứng suất, thay đổi độ bền... Ngoài ra, hệ xúc tiến còn cho phép giảm nồng độ xúc tiến trong khi vẫn giữ hoặc thậm chí tăng tốc độ lưu hóa của hỗn hợp cao su.

4.1.1. Nhóm ditiocacbammat

Các ditiocacbammat thuộc về loại siêu xúc tiến. Ditiocacbammat rất hiệu quả khi sử dụng trong lưu hóa cao su có độ không no thấp như cao su butyl hoặc EPDM.

Xúc tiến này thường được sử dụng trong các hỗn hợp cao su tổng hợp lưu hóa nhanh bằng phương pháp lưu hóa liên tục, ví dụ trong sản xuất vỏ bọc cáp.

4.1.2. Nhóm tiuram sunphit

Các hỗn hợp cao su chứa tiuram sunphit dễ bị lưu hóa sớm khi gia công, tuy nhiên mức độ thấp hơn so với các xúc tiến ditiocacbammat. Hỗn hợp cao su chứa di- và tetrasunphit dễ lưu hóa sớm hơn so với monosunphit. Đường cong lưu hóa của hỗn hợp cao su có tiuram sunphit và lưu huỳnh gần như không có giai đoạn cảm lưu và có tốc độ lưu hóa cao trong giai đoạn lưu hóa.

4.1.3. Nhóm tiazon

Tiazon là một trong những nhóm xúc tiến hữu cơ phổ biến nhất được dùng để lưu hóa cao su. Hoạt tính lưu hóa của các tiazon được tăng cường mạnh khi sử dụng chung với các xúc tiến có tính kiềm, chẳng hạn guanidine hoặc aminaldehyd. Đặc biệt các tiazon có thể tăng cường hoạt tính lẫn nhau.

4.1.4. Nhóm sunphenamit

Các xúc tiến họ sunphenamit được điều chế bằng cách tương tác MBT với amin tương ứng. Cao su lưu hóa sử dụng chất xúc tiến sunphenamit có ứng suất cao, độ bền, độ đàn hồi và các tính chất động rất cao, khả năng chịu lão hóa tốt.

Sunphenamit được sử dụng trong các hỗn hợp cao su để chế tạo lốp ô tô, băng tải, các sản phẩm đúc khuôn từ các cao su không no như CSTN, SBR, NBR, BR, IR. Sunphenamit không bền khi bảo quản và dễ phân hủy ở nhiệt độ gia công cao.

4.1.5. Nhóm guanidine

Guanidin là chất xúc tiến trung bình có tính chất kiềm. Cao su lưu hóa sử dụng chất xúc tiến guanidine có các liên kết ngang trong mạng lưu hóa chủ yếu là polysunphit. Cao su lưu hóa có ứng suất kéo cao, độ bền và các tính chất động học tốt, nhưng chịu lão hóa nhiệt kém và có xu hướng tích lũy biến dạng dư khi chịu tải trọng thường xuyên.

Guanidin làm đổi màu nhẹ sản phẩm cao su, do đó không dùng cho các sản phẩm có màu sáng. Sản phẩm cao su chứa guanidine thường có vị đắng và có mùi đặc trưng, tuy nhiên mùi, vị này sẽ giảm dần trong quá trình bảo quản.

Do bản chất là chất xúc tiến có tính kiềm, guanidine rất hiệu quả trong việc tăng cường hoạt tính của các nhóm xúc tiến ditiocacbammat, tiuram sunphit, tiazon và sunphenamit. Vì vậy guanidin rất thường xuyên được sử dụng phối hợp với các nhóm xúc tiến trên trong chế tạo các sản phẩm cao su.

4.1.6. Một số họ xúc tiến khác

Ngoài các nhóm xúc tiến phổ biến kể trên, một số xúc tiến khác cũng được sử dụng với phạm vi hạn chế hơn.

Các chất xúc tiến xantogenat

Đây là chất xúc tiến có hoạt tính lưu hóa rất cao, có thể lưu hóa hỗn hợp cao su ở nhiệt độ thường. Tuy nhiên, các chất xúc tiến này không bền bỉ khi bảo quản.

Các dẫn xuất của tioure. Các dẫn xuất của họ tioure có khả năng tăng cường hoạt tính các chất xúc tiến họ ditiocacbammat, tiuram, sunphit, tiazol và sunphenamit. Nhược điểm của tioure khó phân tán trong cao su, dễ gây lưu hóa sớm cho hỗn hợp cao su và tốc độ lưu hóa thấp.

4.1.7. Một số đặc điểm khi sử dụng chất xúc tiến

a) Các hệ lưu hóa hiệu quả

Việc lưu hóa “hiệu quả” và “bán hiệu quả” cho phép thu được cao su lưu hóa ở nhiệt độ cao có lượng liên kết polysunphit thấp, có các tính chất bền cao đồng thời chịu nhiệt tốt và bền với lão hóa nhiệt.

b) Sự phù hợp với loại cao su

Với những cao su có độ không no thấp như IIR, EPDM thường sử dụng các nhóm xúc tiến nhanh và siêu xúc tiến như ditiocacbammat và tiuram sunphit.

Các nhóm xúc tiến sunphenamit, dibenzotiazolyl disunphit, guanidine và các xúc tiến có tính kiềm chỉ được sử dụng rất hạn chế.

4.2. Các chất trợ xúc tiến

Các chất xúc tiến hữu cơ thể hiện hoạt tính lưu hóa cao nhất khi có mặt các trợ xúc tiến.

Các chất xúc tiến còn có tác dụng ngăn chặn một số phản ứng phụ của chất xúc tiến. Chẳng hạn khi sử dụng chất xúc tiến tiuram, nếu không có oxit kim loại, sẽ có hiện tượng tiuram chuyển hóa thành axit ditiocacbamic. Axit này tiếp tục phân hủy tạo ra tác nhân gây phân hủy oxy hóa đối với phân tử cao su. Oxit kẽm và oxit cadimi sẽ tương tác với axit ditiocacbamic tạo muối bền vững, ngăn chặn sự hình thành các tác nhân gây phân hủy oxy hóa cao su, qua đó tăng hiệu quả lưu hóa cao su.

Các chất trợ xúc tiến hữu cơ thường có tính kiềm, do đó có tác dụng nâng cao hoạt tính lưu hóa của tất cả các nhóm xúc tiến hữu cơ.

4.3. Các chất hãm lưu

Lưu hóa sớm là hiện tượng hỗn hợp cao su bị lưu hóa một phần ngay trong quá trình gia công (hỗn luyện và định hình), có thể dẫn đến hư hỏng hoặc giảm chất lượng sản phẩm cuối cùng. Để ngăn chặn hiện tượng này có thể sử dụng các chất xúc tiến có nhiệt độ tác dụng tới hạn cao, hoặc có giai đoạn cảm lưu lớn. Ngoài ra có thể làm chậm thời điểm bắt đầu lưu hóa sớm bằng các chất đặc biệt, được gọi là chất hãm lưu. Quá trình gia công với cường độ lớn và nhiệt độ cao càng cho thấy vai trò quan trọng của của chất hãm lưu trong hỗn hợp cao su.

Trong quá trình bảo quản và sử dụng, cao su và sản phẩm cao su thường bị thay đổi các tính chất cơ - lý-hóa. Những thay đổi tính chất như vậy được gọi là sự lão hóa. Cơ chế của quá trình lão hóa cao su khá phức tạp.

Việc lựa chọn chất phòng lão hóa cho cao su phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất hóa học cũng như mức độ tinh khiết của cao su, điều kiện chế tạo cao su và độ bền của chất phòng lão. Thông thường, hàm lượng chất phòng lão trong cao su càng cao thì hiệu quả chống lão hóa càng lớn. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp, tồn tại hàm lượng tối ưu: nếu lượng chất phòng lão cao hơn giá trị này thì hiệu quả hoạt động không những không tăng mà có thể giảm. Giá trị hàm lượng tối ưu được xác định tùy thuộc vào điều kiện sử dụng sản phẩm cuối cùng. Các sản phẩm sử dụng ở nhiệt độ cao hoặc biến dạng nhiều lần thường cần nhiều chất phòng lão hóa hơn.

5.1. Các chất phòng lão hóa họ amin

Các chất phòng lão hóa họ amin tác dụng với các gốc polyme hình thành khi phân hủy hydroperoxit bằng cách tách hydro của nhóm amin, khả năng tách hydro cũng như độ ổn định của gốc tự do hình thành khi tách hydro phụ thuộc vào cấu trúc của chất phòng lão.

Hầu như tất cả các chất phòng lão chứa nhóm amin đều gây đổi màu sản phẩm trong quá trình lão hóa. Vì vậy, chất phòng lão amin không được khuyến nghị dùng cho các sản phẩm cao su màu.

Một số chất phòng lão amin tiêu biểu.

a) Phòng lão monoamin thơm bậc hai: Đây là nhóm phòng lão được sử dụng rộng rãi nhất cho cao su và sản phẩm cao su lưu hóa.

b) Phòng lão diamin thơm bậc hai: Nhóm chất phòng lão này có tác dụng bảo vệ cao su rất cao chống lại tác động của nhiệt, ozon, môi trường cũng như thụ động hóa các kim loại có giá trị thay đổi.

c) Sản phẩm ngưng tụ của amin với andehyd hoặc axeton.

Các amin thơm bậc một hoặc bậc hai có thể tham gia phản ứng ngưng tụ với andehyd hoặc axeton. Các chất phòng lão dạng này thường là hỗn hợp sản phẩm với mức độ ngưng tụ khác nhau.

5.2. Các chất phòng lão họ phenol

Cũng như các amin, hiệu quả hoạt động lão hóa của các chất họ phenol được xác định bởi khả năng tương tác với các gốc polyme, mức độ dễ dàng tách hydro của nhóm hydroxyl phenol và độ ổn định (kém hoạt động) của các gốc tạo thành.

Các phenol nói chung có khả năng chống lão hóa kém hơn amin, nhưng chúng lại không làm đổi màu cao su lưu hóa. Do đó, các phenol được sử dụng rộng rãi làm chất chống lão hóa cho sản phẩm cao su màu.

Các monophenol thế đều là các chất ổn định cho cao su tổng hợp.

b) *Các bisphenol thế*

Trong số các bisphenol thế, bisalkophen BP được sử dụng rộng rãi để chống lão hóa cho các sản phẩm màu từ cao su tổng hợp. Bisalkophen BP có tác dụng bảo vệ cao su chống lão hóa nhiệt, môi, làm thụ động hóa các kim loại hóa trị thay đổi.

c) *Một số phòng lão họ phenol khác*

Các chất phòng lão họ phenol nói chung trên thực tế hầu như không ảnh hưởng đến tốc độ lưu hóa của các hỗn hợp cao su.

5.3. Các este của axit photphoric

Các hợp chất cơ photpho được sử dụng rộng rãi trong công nghệ vật liệu polyme nói chung, công nghệ cao su nói riêng nhờ khả năng phá hủy các gốc polyme-hydroperoxit cũng như tương tác với các gốc tự do hình thành trong quá trình lão hóa. Các hợp chất này có thể đóng vai trò chất ổn định nhiệt, ổn định màu, chống tia UV, chống oxy hóa, chất làm chậm cháy...

5.4. Tác dụng phối hợp của các chất phòng lão

Khi sử dụng phối hợp hai chất phòng lão có cùng một cơ chế tác dụng, chẳng hạn cũng là chất ngắt mạch, thường có sự cộng hợp tác dụng.

Nếu hiệu quả chống lão hóa của tổ hợp hai chất phòng lão cao hơn hiệu quả của mỗi chất phòng lão riêng biệt (với cùng hàm lượng tổng)

Thì tổ hợp đó được coi là có tính tăng cường lẫn nhau. Thông thường, hiệu ứng synergism xuất hiện khi sử dụng các chất phòng lão có cơ chế tác dụng khác nhau. Ví dụ các hệ chất phòng lão có hiệu ứng synergism: các phenol thế và este của axit photphoric, amin thơm và este của axit photphoric, các amin thơm và sunphenamit (một số chất xúc tiến lưu hóa).

6.1. Một số hiểu biết về hóa dẻo

Khi được hóa dẻo, một số tính chất có ảnh hưởng tới quá trình gia công cao su như nhiệt độ, thủy tinh hóa, các tính chất chảy nhót... bị thay đổi. Các tính chất đàn hồi và một số tính chất khác của cao su lưu hóa cũng thay đổi.

Đối với cao su lưu hóa, chất hóa dẻo cũng làm thay đổi đáng kể nhiều tính chất. Chẳng hạn trong nhiều trường hợp, chất hóa dẻo làm tăng độ mềm dẻo, tăng khả năng chống lão hóa, giảm độ trương trong nước của vật liệu. Tuy nhiên, gần như trong tất cả các trường hợp sử dụng chất hóa dẻo, các tính chất bền cũng như ứng suất kéo và độ cứng của cao su lưu hóa đều bị giảm đi.

6.2. Các loại chất hóa dẻo

Có nhiều cách phân loại chất hóa dẻo, nhưng trong công nghiệp cao su, cách phổ biến nhất là phân loại theo nguồn gốc.

- Các chất hóa dẻo có các loại:
- Sản phẩm chế biến dầu mỏ
- Sản phẩm chế biến than đá
- Sản phẩm nguồn gốc động vật và thực vật
- Các chất tổng hợp

6.2.1. Các sản phẩm chế biến dầu mỏ

- Mazut

Là chất lỏng thu được sau khi đã chưng cất thành phần hơi trong dầu mỏ (xăng, kerosen,..) trong thành phần mazut có các hydrocacbon lỏng dãy thẳng, thơm và naphten, các hợp chất đa vòng bán cứng (asphanten)... Thành phần và chất lượng mazut phụ thuộc vào thành phần dầu mỏ.

Khi đưa vào từ hỗn hợp đi từ cao su không phân cực, mazut làm giảm độ nhớt, cải thiện một số tính chất công nghệ và làm cho quá trình hỗn luyện dễ dàng hơn. Tuy nhiên, do thành phần không ổn định, mazut có ảnh hưởng khá khác nhau đến tính chất cao su. Do đó mazut không được sử dụng trong các sản phẩm cao su quan trọng.

- Bitum dầu mỏ (Rubrax)

Đây là sản phẩm rắn giống như nhựa, có màu đen. Rubrax hầu như không làm giảm độ nhớt cao su nhưng cải thiện được được khả năng định hình hỗn hợp cao su nhờ có tác dụng làm giảm mức độ hồi phục đàn hồi và tăng độ cứng của hỗn hợp cao su.

- Dầu khoáng

Trong các sản phẩm chế biến dầu mỏ thì dầu khoáng được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp cao su. Đây là sản phẩm lỏng, có độ nhớt khác nhau và phân biệt bởi thành phần các hydrocacbon, tuy nhiên phương pháp đặc trưng dầu khoáng phổ biến nhất là xác định điểm alinin.

- Paraphin và xerezin là những sản phẩm tinh thể màu sáng, dễ nóng chảy.

Paraphin và xerezin được sử dụng như chất antiozonant vật lý, khi khuếch tán lên bề mặt, các chất này tạo lớp màng mỏng ngăn chặn ozon tiếp cận bề mặt sản phẩm. Chúng cũng làm giảm độ dính của hỗn hợp của cao su vào bề mặt kim loại của thiết bị gia công. Hàm lượng paraphin và xerezin tăng thì độ dính của hỗn hợp cao su giảm, các tính chất của cao su lưu hóa cũng giảm.

6.2.2. Các sản phẩm chế biến than đá

Thường được gọi là nhựa than đá. Đây là hỗn hợp các hydrocacbon rắn và lỏng với một lượng khá lớn cacbon tự do phân tán trong đó (khoảng 12-30%). Khi đưa vào cao su, nhựa than đá hòa tan lưu huỳnh, nhờ đó lưu huỳnh không khuếch tán lên bề mặt cao su.

Trong nhựa than đá thường có một lượng phenol thể nhất định, vì vậy có tác dụng tang khả năng chống lão hóa cho hỗn hợp cao su. Nhựa thường làm cho cao su chuyển sang màu nâu sẫm, do đó chỉ sử dụng cho các sản phẩm cao su sẫm màu.

Tuy nhiên do thành phần không ổn định, một số tính chất công nghệ không tốt và có chứa một số tạp chất có thể gây ung thư, nhựa than đá rất ít khi được sử dụng trong công nghiệp cao su.

6.2.3. Các sản phẩm có nguồn gốc thực vật

Colophan là dạng rắn giống thủy tinh, giòn và trong. Colophan đóng vai trò trợ phân tán cho các chất độn dạng bột và duy trì các tính chất đàn hồi và tính chất động cao cho cao su lưu hóa.

Nhược điểm của colophan là các liên kết đôi liên hợp trong cấu trúc dễ dàng bị oxy hóa và thúc đẩy quá trình lão hóa cao su. Để khắc phục nhược điểm này, colophon được biến tính .

Colophan biến tính còn được sử dụng rộng rãi làm chất tạo nhũ trong sản xuất cao su tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương.

- Dầu thông là phần còn lại sau khi chưng cất gỗ thông, là chất lỏng màu tối, bao gồm các axit béo và nhựa, các hợp chất cao phân tử trung tính(pek)...

Dầu thông làm giảm mạnh độ nhớt và tăng độ dính của hỗn hợp cao su, do có thành phần axit, dầu thông có tác dụng ngăn chặn lưu hóa sớm và làm chậm tốc độ lưu hóa.

Do có thành phần không ổn định, việc sử dụng dầu thông trong các hỗn hợp cao su có xu hướng giảm dần. Tuy vậy dầu thông được sử dụng rộng rãi trong tái sinh cao su.

- Factis là sản phẩm phản ứng của dầu thực vật với lưu huỳnh hoặc SCL2.

Factis làm tăng độ bền vững, giảm co ngót, nhờ đó quá trình gia công hỗn hợp cao su được cải thiện. Sử dụng factis cho phép chế tạo cao su lưu hóa có độ cứng rất thấp, tới 30 đơn vị Shore A và có tỷ trọng thấp. Về thực chất, nên coi factis là chất độn đàn hồi hơn là chất hóa dẻo.

6.2.4. Các chất hóa dẻo tổng hợp

Các chất hóa dẻo tổng hợp sử dụng trong công nghiệp cao su chủ yếu là este. Khi đưa vào hỗn hợp cao su, các chất hóa dẻo loại này là giảm cả độ nhớt lẫn tính bền của vật liệu.

Việc sử dụng chất hóa dẻo tổng hợp cần căn cứ vào một số yếu tố như độ trùng hợp với cao su, độ bay hơi hoặc giảm độ nhớt, đồng thời chú ý ảnh hưởng của hóa dẻo đến độ bền cao su lưu hóa.

Một số chất hóa dẻo được chú ý là chất hóa dẻo làm giảm độ nhớt của hỗn hợp cao su nhưng lại tạo cấu trúc lưới trong quá trình lưu hóa, nhờ đó không làm giảm tính chất bền của cao su và không bị rửa khỏi vật liệu khi sử dụng.

6.3. Lựa chọn chất hóa dẻo cho các loại cao su khác nhau

Việc lựa chọn chất hóa dẻo cho các hỗn hợp cao su được thực hiện cho từng trường hợp cụ thể, tùy thuộc vào bản chất hóa học và độ nhớt cao su, loại và hàm lượng các chất độn cũng như mục đích sử dụng cuối cùng của sản phẩm cao su.

Khi đưa chất hóa dẻo vào các cao su có khả năng kết tinh (CSTN, IR, CR), mức độ kết tinh của các cao su này giảm đi đáng kể. Điều này ảnh hưởng trực tiếp đến các tính chất của cao su lưu hóa.

CHƯƠNG 7: CÁC CHẤT ĐỘN VÀ CHẤT GIA CƯỜNG

Một trong những biện pháp hiệu quả để thay đổi tính chất vật liệu polyme nói chung, cao su nói riêng, là sử dụng chất độn. Chất độn là những chất rắn, lỏng hoặc khí mà khi được phân tán đều trong thể tích vật liệu sẽ hình thành bề mặt phân chia pha rõ ràng đối với cao su.

Trong công nghiệp cao su, rất ít khi sử dụng các hợp phần cao su không độn do cao su không độn thường quá đàn hồi và kém bền khi sử dụng. Chỉ một số ngoại lệ như CSTN không độn để chế tạo găng tay phẫu thuật, một số loại bóng bay và các sản phẩm khác với số lượng không lớn.

Được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp cao su là các chất độn rắn ở dạng bột mịn, có nguồn gốc vô cơ hoặc hữu cơ.

Việc đưa các chất độn vào cao su có tác dụng cải thiện các tính chất cơ lý cũng như tính chất công nghệ của vật liệu. Đồng thời chất độn cũng làm tăng thể tích vật liệu, làm giảm giá thành.

Căn cứ vào tác động của chất độn đến tính chất cao su lưu hóa có thể chia chất độn thành hai loại:

Chất độn tăng cường tính chất cơ học, gọi là chất độn gia cường hoặc chất độn hoạt động và chất độn không ảnh hưởng đến tính chất gọi là chất độn trơ. Việc phân chia như vậy chỉ có tính quy ước vì tác dụng gia cường phụ thuộc vào bản chất cao su và tương tác cao su với chất độn.

7.1. Than kỹ thuật

Than kỹ thuật (Carbon black- CB) là chất độn gia cường chủ yếu của các hỗn hợp cao su - có tác dụng tăng cường độ bền, độ chịu xé và độ chịu mài mòn của cao su lưu hóa.

Than kỹ thuật được sử dụng như một chất độn gia cường từ những năm 1914- 1918, chủ yếu trong cao su mặt lốp ô tô.

Than kỹ thuật có dạng bột mịn với thành phần là cacbon thu được từ quá trình đốt hoặc nhiệt phân các hydrocacbon lỏng hoặc khí. Do yêu cầu chế tạo sản phẩm cao su với các tính chất cơ lý rất khác nhau, cần có các chủng loại CB khác nhau. Vì vậy, số lượng các chủng loại CB hiện nay khá lớn.

7.1.1. Cấu tạo than kỹ thuật

Bằng phương pháp phân tích ronghen đã xác định được rằng đơn vị cấu trúc cơ bản của hạt than là mạng lưới phẳng các hình sáu cạnh cacbon phẳng, tương tự sắp xếp các nguyên tử cacbon trong nhân benzen.

Trong mỗi tinh thể cơ bản có khoảng 100 -200 nguyên tử cacbon. Các tinh thể cơ bản sắp xếp lộn xộn với nhau nhưng rất chặt chẽ để tạo nên hạt cacbon kỹ thuật sơ cấp. Số lượng trong các tinh thể trong mỗi hạt phụ thuộc vào phương pháp chế tạo và quyết định kích thước hạt sơ cấp.

7.1.2. Các đặc tính của than kỹ thuật

a) Độ phân tán

Độ phân tán của than kỹ thuật được đánh giá bằng các thông số như đường kính hạt trung bình, bề mặt riêng cũng như số lượng hạt trong một đơn vị thể tích hoặc đơn vị khối lượng.

Kích thước hạt được đánh giá trực tiếp qua ảnh hiển vi điện tử. Do kích thước các hạt khác nhau nên cần tính ra giá trị trung bình. Bề mặt riêng cũng được tính toán từ dữ liệu hiển vi điện tử với giả định là các hạt đều là hình cầu và bề mặt các hạt là nhẵn lý tưởng. Khi đó sẽ tính được bề mặt riêng hình học S_g theo công thức.

b) *Độ cấu trúc*

Độ cấu trúc được xác định bởi mức độ phát triển các cấu trúc sơ cấp. Mức độ phát triển của các cấu trúc chuỗi sơ cấp được xác định bởi phương pháp chế tạo và nguyên liệu để chế tạo than kỹ thuật. Than sản xuất theo phương pháp lò có cấu trúc sơ cấp phát triển nhất. Giữa các hạt sơ cấp xuất hiện liên kết hóa học carbon- carbon làm cho các cấu trúc sơ cấp có độ bền rất cao.

c) *Khối lượng riêng:*

Khối lượng riêng của than kỹ thuật có thể được xác định bằng phương pháp picnomet. Tuy nhiên tùy thuộc vào loại chất lỏng được sử dụng, các kết quả có thể khác nhau.

Than kỹ thuật là vật liệu dạng bột nên thường đánh giá khối lượng riêng đổ. Khối lượng riêng đổ của than kỹ thuật thường dao động khoảng 30 đến 300 kg/m³. Than có cấu trúc càng cao thì khối lượng riêng đổ càng thấp.

Than kỹ thuật chế tạo theo phương pháp khuyếch tán (than máng) sẽ có độ phân tán cao, độ cấu trúc thấp, bề mặt hạt có độ oxy hóa và độ gồ ghề cao.

c) Khối lượng riêng:

Khối lượng riêng của than kỹ thuật có thể được xác định bằng phương pháp picnomet. Tuy nhiên tùy thuộc vào loại chất lỏng được sử dụng, các kết quả có thể khác nhau.

Than kỹ thuật là vật liệu dạng bột nên thường đánh giá khối lượng riêng đổ. Khối lượng riêng đổ của than kỹ thuật thường dao động khoảng 30 đến 300 kg/m³. Than có cấu trúc càng cao thì khối lượng riêng đổ càng thấp.

Than kỹ thuật chế tạo theo phương pháp khuyếch tán (than máng) sẽ có độ phân tán cao, độ cấu trúc thấp, bề mặt hạt có độ oxy hóa và độ gồ ghề cao.

7.1.3. Đặc điểm trộn than kỹ thuật với cao su

Để có tác dụng gia cường, than kỹ thuật cần được phân tán tốt trong hỗn hợp cao su. Than càng được phân tán tốt, bề mặt tiếp xúc với cao su càng lớn, tương tác than- cao su càng mạnh và cuối cùng là hiệu quả gia cường càng cao. Việc tạo hạt than kỹ thuật cũng gây khó khăn nhất định cho quá trình phân tán. Những mác than kỹ thuật có độ phân tán cao, độ cấu trúc thấp sẽ tạo lên các hạt bền vững, do đó để phá vỡ các hạt này cần nhiều năng lượng hơn.

Hỗn hợp cao su càng có độ cứng lớn thì càng dễ phân tán các hạt than kỹ thuật hơn do tạo ra lực nghiền lớn hơn.

7.1.4. Lựa chọn than kỹ thuật

Việc lựa chọn loại và hàm lượng than kỹ thuật trong hỗn hợp cao su được xác định bởi các yếu tố như hoạt động của sản phẩm cuối cùng, công nghệ chế tạo cũng như yếu tố giá thành. Thông thường than kỹ thuật có giá thấp hơn cao su, do đó nâng cao hàm lượng than đá kỹ thuật dẫn đến giảm giá thành sản phẩm.

Đối với những sản phẩm cao su quan trọng đòi hỏi các tính chất động cao, những loại than kỹ thuật như ПМ50 (tương đương N539, N550) và ПГМ-33 (tương đương N772, N774 hay N787) hay được sử dụng. Đặc biệt than ПГМ-33 có độ cấu trúc thấp hơn làm cho cao su có độ cứng thấp hơn và các đặc tính đàn hồi elastic cao hơn.

7.2. Chất độn vô cơ

Các chất độn vô cơ sử dụng trong công nghiệp cao su bao gồm loại có nguồn gốc tự nhiên (CaCO_3 , caolan, bentonite..) và loại có nguồn gốc tổng hợp (silica, các oxit kim loại...)

7.2.1. Chất độn vô cơ nguồn gốc tự nhiên

Hiện nay có khá nhiều chất độn vô cơ nguồn gốc tự nhiên có thể sử dụng trong công nghiệp cao su để tạo ra các sản phẩm cao su có tính chất đa dạng. Dưới đây là một số chất độn vô cơ nguồn gốc tự nhiên được sử dụng phổ biến.

a) CaCO_3 - bột đá vôi

Bột đá vôi tự nhiên gồm chủ yếu CaCO_3 - hàm lượng CaCO_3 trong bột đá vôi tự nhiên vào khoảng 97-99% còn lại là tạp chất, thường là một số oxit (Fe_2O_3 - Al_2O_3) và cát.

Bột đá vôi được chế tạo bằng nhiều cách. Đơn giản nhất là nghiền từ đá vôi tự nhiên. Bột đá vôi nghiền thường là khá thô có nhiều tạp chất

CHƯƠNG 7: CÁC CHẤT ĐỘN VÀ CHẤT GIA CƯỜNG (TIẾP)

Tuy nhiên để sử dụng như một chất độn, hàm lượng CaCO_3 trong bột đá vôi nghiền phải không nhỏ hơn 97%. Nếu sử dụng máy nghiền xay sẽ thu được bột nghiền mịn hơn các máy nghiền thông thường, nhưng không thay đổi thành phần hóa học của bột nghiền.

Để tinh chế bột đá vôi nghiền, có thể dùng phương pháp lắng nhiều tầng. Bột đá vôi được hòa vào nước tạo ra huyền phù, huyền phù được đưa qua các máng nhiều tầng và được tách thành các phân đoạn có kích thước hạt khác nhau nhờ sự phân biệt của tốc độ lắng các hạt trong huyền phù. Đồng thời phần lớn các tạp chất cũng được loại bỏ, nhất là cát. Thành phần hóa học của bột lắng nhờ đó có sự khác biệt với nguyên liệu ban đầu. Thông thường, bột đá vôi lắng có hàm lượng CaCO_3 đến 98,5%.

CaCO_3 là một chất độn rẻ tiền, được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cao su. Bột CaCO_3 có thể được sử dụng trong sản xuất các cao su màu, hoặc dùng phối hợp với than kỹ thuật trong nhiều sản phẩm cao su kỹ thuật khác nhau. Ngoài ra CaCO_3 còn được dùng phổ biến trong chế tạo cao su xốp với hàm lượng lên tới 200phr.

b) Cao lạnh

Cao lạnh tự nhiên có công thức chung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ngoài ra trong thành phần cao lạnh tự nhiên có khá nhiều tạp chất. Các hợp chất này sẽ bị loại bỏ khi làm giàu cao lạnh tự nhiên.

Cao lạnh có tác dụng tăng cường vừa phải khi lượng dùng 20-30 phần thể tích so với cao su. Khi sử dụng cao lạnh làm chất động, các tính chất của cao su lưu hóa như ứng suất kéo, độ cứng, độ chịu mài mòn đều được cải thiện.

Cao lạnh cũng có tác dụng cải thiện tính chất cách điện, chịu axit, chịu dầu mỡ của cao su lưu hóa. Hiệu quả gia cường sẽ rất cao khi sử dụng cao lạnh phối hợp với than kỹ thuật để gia cường cho các cao su không kết tinh. Các hỗn hợp cao su này sẽ có khả năng chịu biến dạng nhiều lần tốt hơn. Tuy nhiên, do có cấu trúc bất đẳng hướng, khả năng chịu xé của cao su động cao lạnh sẽ bị giảm đi.

c) Bentonit

Bentonit là một loại nhôm silicat hơi khác với cao lanh về thành phần hóa học và cấu trúc hạt. Hạt bentonit với thành phần hóa học $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là những tấm rất nhỏ xếp nối với nhau thành hình que. Trong cấu trúc que này, khoảng cách giữa các tấm nhỏ có thể đến dưới 100 nm. Khi bị nước tác dụng vào, các hạt bentonite có thể bị rã ra thành các tấm nhỏ, các tấm nhỏ này sắp xếp lại thành chuỗi, tạo ra tính tixotrop cho huyền phù bentonit trong nước. Nhờ tính chất này, bentonit được sử dụng để chống lại độ sa lắng các cấu tử trong hỗn hợp latex. Bentonit làm tăng độ nhớt của hỗn hợp latex, đồng thời cũng có tác dụng gia cường nhất định.

d) Barit

Barit tự nhiên có thành phần chính là BaSO_4 với một số lượng nhỏ tạp chất là các hỗn hợp chì và sắt. Khối lượng riêng của barit lớn hơn – 4450-4530 kg/m^3 , còn khối lượng riêng đồ cũng khoảng 2500-2650 kg/m^3 .

Trong công nghiệp cao su barit được sử dụng như một chất độn bền hóa chất cho các hỗn hợp cao su chịu axit và chịu kiềm. Barit tự nhiên được nghiền tới cỡ hạt khoảng 5,5 – 6 μm trước khi đưa vào cao su.

Nhược điểm chung của cả barit tự nhiên và kết tủa là có khối lượng riêng lớn.

e) Thạch cao (gypsum)

Thạch cao thiên nhiên có thành phần hóa học $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Khi nung nóng đến 130°C , thạch cao mất một phần nước thành $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, còn nung 200°C thành thạch cao khan CaSO_4 . Trong công nghiệp cao su chủ yếu sử dụng $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Đó là do thạch cao ngậm một phân tử nước có khả năng hút ẩm thoát ra trong quá trình lưu hóa, nhờ đó ngăn chặn sự hình thành bọt trong sản phẩm cao su.

g)) Bột talc

Bột talc tự nhiên- silicat magie có công thức hóa học chung $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, trong đó SiO_2 chiếm 63,5%, MgO - 31,7%, H_2O -48% và một phần nhỏ Fe_2O_3 . Bột talc có dạng vảy với kích thước hạt 5-40 μm , khối lượng riêng 2600- 2800 kg/m^3 , khối lượng riêng đồ 1250 kg/m^3 .

Talc được sử dụng để tăng cường tính cách điện và cách nhiệt của cao su lưu hóa. Khi đưa vào hỗn hợp cao su, talc làm cho bất đẳng hướng của vật liệu tăng mạnh. Ngoài ra talc còn sử dụng để chống dính cho các tấm cao su chưa lưu hóa. Vì vậy khi cán các bán thành phẩm cao su cần phải tẩy sạch lớp bột talc phủ trên bề mặt các bán thành phẩm này. Trong một số trường hợp có thể lưu hóa sản phẩm cao su trong môi trường bột talc.

7.2.2. Chất độn vô cơ tổng hợp

Các chất độn vô cơ tổng hợp chủ yếu gồm SiO_2 , một số silicat và oxit kim loại.

a) Oxit Silic SiO_2

Oxit silic có thể được điều chế theo hai cách: phương pháp nhiệt phân và phương pháp ướt.

Tùy thuộc vào phương pháp điều chế cũng như các thông số công nghệ SiO_2 thu được có thể khác nhau về kích thước hạt, tính chất bề mặt, độ cấu trúc và một số tính chất khác.

Do cao su siloxan có độ nhớt thấp, việc phân tán oxit silic trong cao su rất khó khăn. Vì vậy, để thuận tiện cho việc chế tạo sản phẩm, cao su siloxan thường được sản xuất dưới dạng đã có độn sẵn SiO_2 .

Các SiO_2 độ mịn cao được sử dụng rộng rãi cả trong các hỗn hợp cao su độn than kỹ thuật với vai trò độn bổ sung (khoảng 5-20phần trăm) có tác dụng tăng cường độ bám dính của cao su với vải, sợi tổng hợp và kim loại.

b) Silicat canxi và silicat nhôm

Các loại silicat này được điều chế bằng cách cho các dung dịch suphat nhôm hoặc clorua canxi trong nước tác dụng với silicat natri rồi lọc lấy phần kết tủa. Khả năng gia cường của các loại silicat này tương đương với SiO_2 có cùng kích thước hạt. Tuy nhiên, việc sử dụng các chất độn này không đòi hỏi tăng cường các chất xúc tiến lưu hóa và hoạt hóa trong hỗn hợp cao su.

Silicat canxi và silicat nhôm được sử dụng để chế tạo các sản phẩm cao su sáng màu đi từ cao su tổng hợp không kết tinh.

c) Oxit magie

Oxit magie MgO được điều chế bằng cách nhiệt phân muối kiềm magie cacbonat.

MgO rất khó trộn với cao su do chiếm thể tích lớn và khó bị cao su thấm ướt. Để thúc đẩy quá trình trộn MgO với cao su tổng hợp cần đưa vào hỗn hợp các axit béo, colophon hoặc rượu phenol phân tử lượng cao.

MgO có tác dụng gia cường thấp đối với cao su, tuy nhiên lại làm giảm sự sinh nhiệt trong cao su khi chịu biến dạng nhiều lần.

d) Oxit kẽm ZnO

Oxit kẽm được chế tạo bằng cách đốt trực tiếp kẽm kim loại trong lò đốt đặc biệt.

Oxit kẽm có vai trò rất quan trọng trong các hỗn hợp cao su: là chất trợ xúc tiến lưu hóa, là chất độn gia cường cho CSTN, là tác nhân lưu hóa cho cao su cloropren và tiocol, bột màu trắng và chất độn dẫn nhiệt có tác dụng giảm sinh nhiệt khi chịu biến dạng nhiều lần cho tất cả các loại cao su.

7.3. Các chất độn hữu cơ

Bao gồm các hợp chất cao phân tử - chất dẻo hoặc nhựa, cũng như sunphat lignin.

Các hợp chất cao phân tử khi được trộn với cao su sẽ tạo thành lớp vật liệu riêng, gọi là cao su blend.

Lignin là chất độn gia cường cho cao su. Chẳng hạn khi hỗn hợp cao su butadiene – styrene (SBR) có 30 – 50 phr lignin thì cao su sẽ có tính chất bền tương đương SBR độn than kỹ thuật. Cao su lưu hóa độn lignin có độ cứng cao và ứng suất kéo thấp, có khả năng chịu lão hóa nhiệt cao

7.4 Các chất màu

Các chất màu có thể được chia thành màu vô cơ và màu hữu cơ.

7.4.1. Màu vô cơ – pigment

Khả năng nhuộm màu của pigment phụ thuộc vào độ mịn của bột màu cũng như khả năng phân tán bột màu trong cao su. Kích thước hạt pigment càng nhỏ thì cường độ màu của cao su càng lớn.

Cao su có thể nhuộm màu trắng, vàng, đỏ, xanh lá cây hoặc đôi khi xanh dương. Sự lão hóa của cao su dưới tác dụng của ánh sáng phụ thuộc phần lớn vào màu của vật liệu.

Khi sự khác biệt về chỉ số khúc xạ (chiết xuất) giữa cao su và pigment càng lớn thì khả năng nhuộm màu của pigment càng mạnh và lượng pigment cần thiết đưa vào hỗn hợp cao su càng ít. Đối với màu trắng của cao su thì cường độ của màu phụ thuộc cả vào sự chênh lệch chỉ số khúc xạ của cao su và pigment cả vào kích thước hình dạng hạt pigment, cũng như ảnh hưởng của các cấu tử khác trong đơn phối liệu. Cần chú ý là màu trắng bảo vệ cao su chống lão hóa ánh sáng tốt nhất vì các pigment trắng phản xạ phần lớn phổ ánh sáng.

7.4.2. Chất màu hữu cơ

Có nhiều màu hữu cơ khác nhau có thể sử dụng để nhuộm màu cao su.

Khi chế tạo cao su màu ở dạng tấm mỏng trong suốt, chất màu cần phải tan trong cao su. Trái lại, đối với các sản phẩm cao su không trong suốt, chất màu không được tan trong cao su.

Các chất màu có thể được đưa trực tiếp vào hỗn hợp cao su hoặc đưa vào dưới dạng chất chủ. Việc sử dụng chất chủ. Việc sử dụng chất chủ ưu việt hơn so với đưa chất màu trực tiếp vào cao su do chất chủ cho phép chất màu phân bố đều hơn trong thể tích vật liệu.

7.5. Một số chất độn nano

Sự xuất hiện và phát triển mạnh mẽ các phương pháp chế tạo và gia công các chất độn nano và nanocompozit cho phép kiểm soát chặt chẽ hình thái học vật liệu. Điều này cũng tạo ra khả năng to lớn để kiểm soát tương tác bề mặt pha giữa chất nền (polyme) và chất độn nano.

Tác dụng của chất độn nano đối với cao su có khác biệt lớn so với các chất độn micro tương ứng. Trước hết đó là do kích thước rất nhỏ của các hạt chất độn. Kích thước hạt nhỏ sẽ không tạo ra các vùng tập trung ứng suất vật liệu, nhờ đó độ bền tăng mạnh trong khi không phải hy sinh độ dẻo của vật liệu.

7.5.1. Chất độn nano dạng hạt

Chất độn nano dạng hạt là chất độn có kích thước ba chiều nhỏ hơn 100 nm.

Do có diện tích bề mặt riêng rất lớn và năng lượng hấp phụ bề mặt cao, các hạt độn nano có xu hướng kết hợp với nhau tạo thành các tập hợp kích thước lớn thông qua các liên kết vật lý như liên kết hydro. Để ngăn chặn hiện tượng này, đồng thời tăng cường tương tác giữa polyme và chất độn, các hạt chất độn thường được biến tính bề mặt. Chẳng hạn SiO_2 được biến tính bằng các hợp chất silan, $CaCO_3$ - bằng một số axit béo hoặc muối stearate.

7.5.2. Chất độn nano dạng sợi (que)

Chất độn nano dạng sợi (que) có hai kích thước dưới 100nm, còn chiều thứ ba khá lớn hình thành cấu trúc dài (sợi, que)

Các sợi nano xenlulo được chế tạo từ các nguyên liệu thực vật (gỗ, rơm ,rạ..) Các mạch phân tử xenlulo thường gắn kết với nhau bằng liên kết hydro tạo thành các microfibril (MFC).

7.5.3. Chất độn nano dạng tấm

Khi có kích thước một chiều là nanomet, chất độn nano có dạng tấm với chiều dày chỉ vài nanomet, còn hai chiều kia có thể đạt tới vài trăm nanomet hoặc cao hơn.

8.1. Các tính chất công nghệ

Đặc trưng quan trọng nhất của tính chất công nghệ là tính chất dẻo-đàn hồi và tính kết dính. Đối với hỗn hợp cao su, ngoài các tính chất trên còn có thêm khả năng lưu hóa.

8.1.1. Các tính chất dẻo - đàn hồi

Các tính chất dẻo đàn hồi sẽ được hiểu rõ hơn khi xem xét sự phụ thuộc của chúng vào nhiệt độ và tốc độ biến dạng. Đặc biệt, sự thay đổi độ dẻo P theo nhiệt độ sẽ cho biết khả năng biến dạng của vật liệu khi tạo hình.

Trong quá trình lưu hóa hỗn hợp cao su, các tính chất dẻo sẽ giảm dần, còn thành phần mềm cao (đàn hồi) sẽ tăng lên. Do đó khả năng lưu hóa của hỗn hợp cao su cũng sẽ phụ thuộc vào sự thay đổi các tính chất dẻo- đàn hồi theo nhiệt độ.

8.1.2. Tính kết dính

Khả năng của hỗn hợp cao su kết dính với nhau (kết dính nội) hoặc kết dính với bề mặt kim loại trong các thiết bị gia công như trục cán (kết dính ngoại) là một tính chất công nghệ quan trọng.

Tuy nhiên, hiện nay không có phương pháp xác định chính xác chỉ tiêu này. Điều quan trọng là mức độ kết dính của hỗn hợp cao su phụ thuộc vào nhiệt độ, lực nén và thời gian nén ép. Chẳng hạn trong quá trình cán luyện, hoặc cán tráng liên tục, hỗn hợp có thể dễ dàng tách khỏi bề mặt trục cán. Tuy nhiên nếu trục cán bị dừng lại một thời gian nhất định, hỗn hợp sẽ bám chặt vào trục, rất khó bóc ra.

8.1.3. Độ co ngót: Co ngót là hiện tượng vật liệu sau khi biến dạng tự động khôi phục lại một phần hình dạng nhờ quá trình đàn hồi sau tác dụng. Sự co ngót luôn luôn xảy ra trong điều kiện thể tích cao su không đổi.

8.1.4. Khả năng lưu hóa của hỗn hợp cao su

Khả năng dễ dàng tham gia phản ứng lưu hóa của hỗn hợp cao su cũng đồng thời là khả năng của hỗn hợp này bị lưu hóa sớm trong quá trình gia công. Khả năng lưu hóa, hoặc lưu hóa sớm được đánh giá qua mức độ thay đổi độ dẻo, độ cứng hoặc độ nhót Mooney theo thời gian ở nhiệt độ nào đó, thường là 100 – 125°C.

8.2. Phương pháp thay đổi tính chất công nghệ cao su và hỗn hợp cao su

Kinh nghiệm thực tế cho thấy, việc thay đổi tính chất công nghệ có thể được thực hiện theo những cách sau:

CHƯƠNG 8: HIỂU BIẾT CHUNG VỀ CÔNG NGHỆ CAO SU (TIẾP)

- Giảm khối lượng phân tử cao su bằng các phương pháp phù hợp gọi là “dẻo hóa”
- Điều chỉnh đơn phối liệu, nghĩa là lựa chọn cao su và tổ hợp các chất độn phụ gia một cách hợp lý.
- Tăng độ dẻo của vật liệu bằng cách tăng nhiệt độ

Sự thay đổi cấu trúc phân tử cao su có thể xảy ra với sự thay đổi không đáng kể thành phần hóa học cao su. Tính chất vật liệu cao su phụ thuộc rất mạnh vào hai dạng biến đổi hóa học cấu trúc phân tử đứt các liên kết hóa học trong mạch chính của phân tử cao su, dẫn đến giảm khối lượng phân tử và thành liên kết hóa học giữa các phân tử cao su, tạo nên cấu trúc mạng lưới.

8.2.1. Giảm khối lượng phân tử bằng cách dẻo hóa

Các phương pháp dẻo hóa cao su đều dựa trên khả năng của phân tử polyme dễ dàng bị phân hủy dẫn đến phân tử bị ngắn lại (khối lượng phân tử giảm). Có 3 cơ chế phân hủy:

- Phân hủy oxy hóa
- Phân hủy do nhiệt độ
- Phân hủy do tác động cơ học

8.2.2. Điều chỉnh đơn phối liệu cho phù hợp

Trong thành phần hỗn hợp cao su thường có khá nhiều chất độn, phụ gia được sử dụng với mục đích đảm bảo vật liệu có tính chất công nghệ, tính chất kỹ thuật cũng như tính kinh tế theo mong muốn. Tuy nhiên các yêu cầu này thường mâu thuẫn lẫn nhau. Vì vậy cần phải xem xét ảnh hưởng lẫn nhau của các hóa chất trong hỗn hợp để có thể dung hòa các yêu cầu nói trên.

Việc thay đổi tính chất công nghệ được thực hiện chủ yếu bằng cách lựa chọn loại cao su và điều chỉnh các chất độn và chất làm mềm.

Lựa chọn cao su có ý nghĩa rất lớn. Chúng loại cao su được chọn trước hết phải phù hợp với môi trường và điều kiện làm việc. Khi đã có các loại cao su phù hợp với mục đích sử dụng, cần lựa chọn mức cao su thích ứng yêu cầu công nghệ.

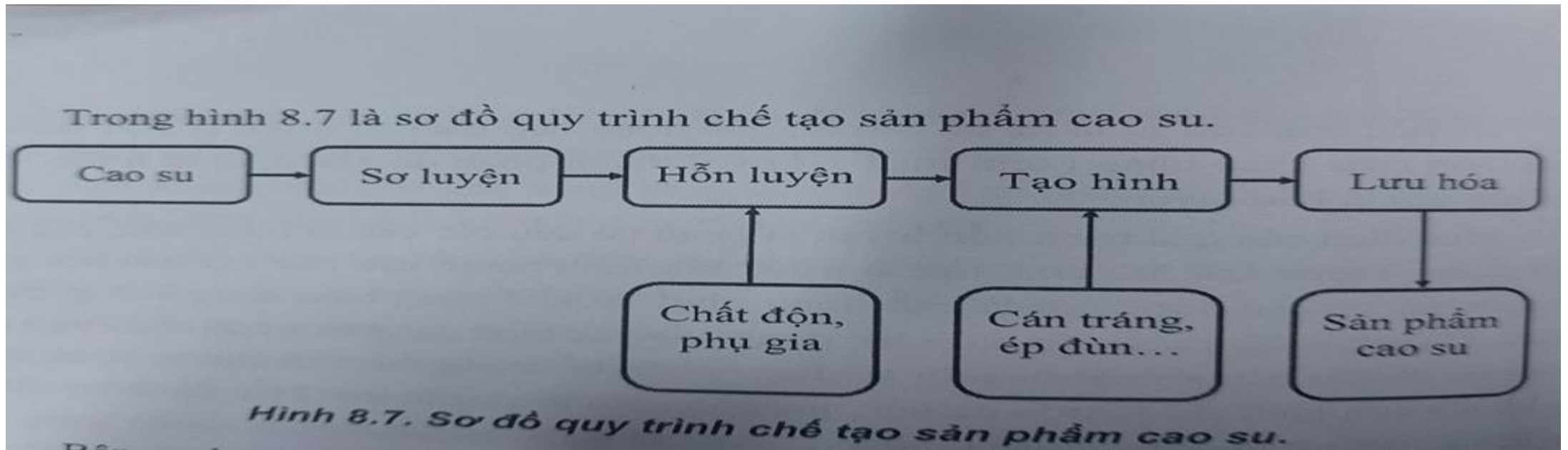
Các chất độn hoặc hỗn hợp chất độn có khả năng cải thiện rõ rệt các tính chất công nghệ. Chất độn làm giảm đáng kể độ co ngót của vật liệu, đặc biệt khi sử dụng phối hợp với phương pháp tăng nhiệt độ.

8.2.3. Tăng nhiệt độ của hỗn hợp cao su

Trong quá trình gia công cao su, tất cả các hỗn hợp cao su khi chưa lưu hóa đều mềm đi khi nhiệt độ tăng.

Việc tăng nhiệt độ bị giới hạn bởi khả năng lưu hóa sớm của hỗn hợp cao su. Chế độ nhiệt khi gia công sẽ phụ thuộc vào thành phần các nhóm xúc tiến trong đơn phối liệu. Ngoài ra khác với CSTN, các hỗn hợp từ cao su tổng hợp thường kém bền khi tăng nhiệt độ, trong khi độ bám dính của các hỗn hợp này vào bề mặt trục cán lại tăng lên. Do đó cần cân nhắc các giới hạn nhiệt độ khi áp dụng phương pháp này để cải thiện tính chất công nghệ của hỗn hợp cao su, nhất là đối với hỗn hợp từ cao su tổng hợp.

8.3. Sơ đồ quy trình sản xuất sản phẩm cao su



Các loại cao su (tự nhiên và tổng hợp), trong rất nhiều trường hợp, không đáp ứng được các yêu cầu công nghệ của quá trình sản xuất, cụ thể là các tính chất dẻo đàn hồi.

9.1. Cơ chế dẻo hóa cao su

Sự dẻo hóa cao su được cho là kết quả của sự phân hủy và giảm khối lượng các phân tử cao su dưới tác dụng của lực cơ học và các quá trình oxy hóa.

Do kích thước các hạt phân tử cao su rất lớn, năng lượng liên kết giữa các phân tử cao su rất lớn thậm chí cao hơn độ bền của liên kết hóa học riêng lẻ. Do đó khi chịu các lực trượt trong thiết bị sơ luyện, ứng suất xuất hiện trong các mạch phân tử sẽ cao hơn năng lượng liên kết hóa học và làm đứt mạch phân tử cao su, dẫn đến khối lượng phân tử giảm xuống.

9.2. Các phương pháp sơ luyện (dẻo hóa cao su)

Có hai phương pháp dẻo hóa

- Dẻo hóa nhiệt, trong đó cao su chịu tác động chủ yếu của nhiệt độ và oxy.
- Dẻo hóa cơ, trong đó cao su chịu tác động chủ yếu của năng lượng cơ học, dẻo hóa có thể được thực hiện bằng các thiết bị khác nhau như máy cán, máy luyện kim hoặc máy trục vít.

9.2.1. Phương pháp dẻo hóa nhiệt

Dưới tác động của nhiệt độ cao và oxy không khí, các phản ứng nhiệt oxy hóa xảy ra làm phân hủy mạch cao su, dẫn đến độ nhớt của cao su giảm xuống và độ dẻo tăng lên.

Dẻo hóa nhiệt được thực hiện chủ yếu với các loại cao su butadiene-styrene cứng có mạch không điều hòa. Quá trình dẻo hóa nhiệt được thực hiện trong nồi hấp ở nhiệt độ 120 đến 140°C với áp suất không khí 0,25 – 0,30MPa. Sự phân hủy mạch phân tử cao su trong dẻo hóa nhiệt khác với dẻo hóa cơ. Trong quá trình dẻo hóa nhiệt, phản ứng phân hủy oxy hóa sẽ làm thành phần thấp phân tử trong cao su nâng lên. Trong khi đó qua trình dẻo hóa cơ chủ yếu làm đứt các phân tử mạch dài ở khoảng giữa phân tử, do đó thành phần thấp phân tử hầu như không tăng

9.2.2. Sơ luyện trong máy trục vít

Máy trục vít chia thành hai loại:

- Máy trục vít với một giai đoạn với một trục vít.
- Máy trục vít với hai giai đoạn với hai trục vít.

Sự dẻo hóa được thực hiện bởi các biến dạng trượt xuất hiện trong cao su dọc theo trục vít

Khi trục vít quay, cũng như ma sát giữa cao su với thành xylanh và với bề mặt trục vít. Ứng suất trượt phụ thuộc vào nhiều yếu tố như độ nhớt cao su, nhiệt độ, tốc độ quay và cấu hình trục vít, khe hở giữa trục vít và thành trong xylanh.

9.2.3. Sơ luyện trong máy luyện kín

Trong máy luyện kín có thể phát triển các lực trượt khá lớn, so với máy trục vít, sự tạo nhiệt trong máy trục kín xảy ra mạnh hơn, trong khi bề mặt làm mát nhỏ hơn.

Dẻo hóa cao su được thực hiện trong máy luyện kín tới 250 lit với tốc độ trục quay 40 vòng/phút. Nhiệt độ cao su dẻo hóa có thể đạt 140 – 180°C. Sự dẻo hóa xảy ra theo cơ chế phân hủy oxy hóa, được hoạt hóa bởi ứng suất cơ học. Trong một số trường hợp, giai đoạn dẻo hóa được thực hiện cùng với giai đoạn hỗn luyện trong cùng một máy luyện kín.

9.2.4. Sơ luyện trên máy cán

Cao su có thể được dẻo hóa trên máy cán ở nhiệt độ thấp, khoảng 30-45°C (dẻo hóa nguội) hoặc nhiệt độ tương đối cao, 70 - 110°C (dẻo hóa nóng). Tuy nhiên dẻo hóa nóng trên máy cán đã được thay thế bằng dẻo hóa trong máy luyện kín với năng suất cao hơn và nhiệt độ cao hơn. Độ bền của cao su lưu hóa đi từ cao su dẻo hóa nóng hơn một chút so với cao su lưu hóa đi từ cao su dẻo hóa nguội

10.1. Hiểu biết chung về quá trình hỗn luyện

Quá trình trộn đơn giản được coi là một quá trình trong đó chỉ có sự thay đổi sự phân bố ban đầu của các cấu tử trong thể tích cao su. Khi đó entropi của hệ thống tăng lên trong khi trạng thái vật lý của các cấu tử không thay đổi.

Đa số các cấu tử dạng bột, nhất là than kỹ thuật, thường được đưa vào hỗn hợp dưới dạng các tập hợp hạt kích thước khác nhau. Vì vậy quá trình trộn còn kèm theo sự nghiền nhỏ của các tập hợp này. Như vậy quá trình trộn bao gồm một số công đoạn nghiền nhỏ các hạt cứng, đưa các cấu tử vào cao su, phá vỡ các tập hợp hạt và cuối cùng là trộn. Quá trình trộn các cấu tử được gọi là hỗn luyện.

10.2. Các phương pháp hỗn luyện cao su

Những yêu cầu chủ yếu đối với quá trình hỗn luyện là:

- Phân bố đều đặn các cấu tử trong pha cao su, nghĩa là không có các hạt chất độn hoặc phụ gia thô trong hỗn hợp.
- Bảo đảm độ dẻo cần thiết và đồng đều của toàn khối hỗn hợp
- Loại trừ hiện tượng lưu hóa sớm của hỗn hợp cao su.

10.2.1. Hỗn luyện trên máy luyện hở

a) Làm nóng cao su

Sự làm nóng cao su tổng hợp xảy ra chủ yếu khi cao su đi qua khe trục và ôm trục cán sau đó. Vì vậy, thời gian làm nóng cao su tổng hợp giới hạn chủ yếu trong vài lần qua khe trục đầu tiên. Trên máy luyện hở thời gian này không quá 2-3 phút, còn trong máy luyện kín thậm chí còn ít hơn 1 phút.

b) Đưa các chất độn, phụ gia vào cao su

Quá trình đưa các chất độn, phụ gia vào cao su chiếm khoảng thời gian dài nhất trong toàn bộ quá trình hỗn luyện. Một trong những yêu cầu quan trọng nhất của hỗn luyện là loại bỏ sự vón cục các chất độn. Vì vậy cần chấp hành nghiêm chế độ thời gian khi đưa từng lượng chất độn nhất định vào hỗn hợp.

c) Quá trình nhào trộn hỗn hợp

Quá trình trộn xảy ra chủ yếu là do các chất độn bị cuốn vào các nếp gấp cao su cũng như bị nghiền vào bề mặt các lớp cao su cả trong khe trục cán, cả trong khối cao su dư.

10.2.2. Hỗ luyện trong máy kín

Trong công nghệ gia công cao su hiện đại, máy luyện kín được sử dụng phổ biến. Hỗ luyện trong máy luyện kín đảm bảo thu được hỗn hợp cao su chất lượng cao và năng suất hỗn luyện cao nhờ khả năng cơ khí hóa và tự động hóa quá trình. Bên cạnh đó, máy luyện kín tạo môi trường làm việc an toàn và vệ sinh hơn do mọi hoạt động nhào trộn thực hiện trong buồng kín, hạn chế được bụi bột và các chất bay hơi.

Quá trình hỗn luyện trong máy luyện kín tạo nên nhiệt độ cao hẳn so với máy luyện hở, có thể làm hỗn hợp cao su bị lưu hóa sớm. Do đó, chất lưu hóa cần được đưa vào chỉ ngay trước khi tháo hỗn hợp khỏi buồng trộn hoặc đưa vào trên máy luyện hở riêng biệt sau khi đã tháo hỗn hợp. Cũng có thể hỗn luyện thành hai giai đoạn, trong đó giai đoạn đưa các chất lưu hóa được thực hiện sau với tốc độ quay của roto và nhiệt độ buồng trộn thấp hơn.

Để có được sản phẩm như ý muốn, hỗn hợp cao su cần phải được tạo hình. Trong quá trình tạo hình, hỗn hợp cao su sẽ biến dạng dưới tác dụng của các ứng suất cơ học.

11.1. Cán tráng

Cán tráng là quá trình tạo hình mà trong đó hỗn hợp cao su đã làm nóng được đẩy qua khe hở giữa hai trục cán quay ngược chiều nhau, nhờ đó tạo lên tấm cao su có độ dày và chiều rộng xác định còn độ dài có thể coi là vô tận.

Kỹ thuật cán được sử dụng để thực hiện các công việc sau

- Tạo hình các hỗn hợp cao su thành các tấm phẳng hoặc tấm có thiết diện hình (tấm profile).
- Ghép dán các tấm cao su
- Tráng cao su hoặc keo cao su lên các tấm vải

11.1.1. Một số đặc điểm của máy cán tráng

- Có các loại máy cán tráng sau:
- Máy cán tấm dùng để chế tạo các tấm cao su phẳng, dài

Máy cán hình dùng để chế tạo các tấm cao su có thiết diện hình khác nhau hoặc tạo các hình khác nhau lên bề mặt tấm cao su.

Máy cán tráng dùng để phủ một lớp cao su mỏng lên vải dệt. Máy cán tráng phủ có tốc độ quay của hai trục cuối cùng (khe trục ở đầu ra) như nhau.

11.1.2. Quá trình tạo hình bằng cán tráng

Quá trình cán tráng được thực hiện dựa trên khả năng biến dạng dẻo của hỗn hợp cao su. Tuy nhiên, do thành phần biến dạng mềm cao luôn luôn tồn tại nên hiện tượng co ngót sẽ luôn xảy ra trên thực tế. Điều này dẫn đến suy giảm chất lượng sản phẩm như biến động chiều dày quá mức cho phép, bề mặt tấm cao su không phẳng,..

Ngoài ra, những lỗi sản phẩm cũng xảy ra do hỗn hợp lưu hóa sớm, hoặc do bọt khí lẫn vào hỗn hợp. Vì vậy cần có những yêu cầu nghiêm ngặt đối với các vật liệu và quá trình.

Quy trình công nghệ cán tráng bao gồm các công đoạn

a) *Làm nóng hỗn hợp cao su*

Công đoạn này được gọi là nhiệt luyện, được thực hiện với mục đích làm cho hỗn hợp cao

Có độ dẻo cần thiết trước khi đưa vào máy cán tráng.

b) Nạp liệu cho máy cán tráng

Hỗn hợp cao su đã qua nhiệt luyện được đưa vào máy cán tráng qua một băng chuyền. Từ máy cán nhiệt luyện, hỗn hợp cao su được cắt thành từng dải nhờ hệ thống dao cố định và đưa vào máy cán tráng theo suốt chiều dài trục cán.

c) Quá trình cán tráng

d) Thu sản phẩm

Từ máy cán tráng, tấm cao su được đưa lên một băng chuyền dài và được làm nguội sơ bộ trên trống quay, hoặc thậm chí làm nguội trong nước nếu độ dày đủ lớn.

Một cách khác để thu sản phẩm là sau khi làm nguội, tấm cao su được phủ bột chống dính và cắt thành từng đoạn.

Hiệu ứng cán tráng

Hiệu ứng cán tráng phụ thuộc vào nhiệt độ, tốc độ quay cũng như tỷ tốc của trục cán.

11.1.3. Một số kỹ thuật tạo hình bằng cán tráng

a) Cán tấm và cán hình

Sản phẩm của quá trình cán tấm và cán hình là các tấm cao su có bề mặt cắt ngang hình chữ nhật hoặc các hình khác phức tạp hơn.

b) Ghép dán các tấm cao su

Các phương pháp ghép dán chủ yếu:

- Ghép trên máy cán tráng ba trục hoặc bốn trục
- Ghép trên máy cán tráng với con lăn hỗ trợ
- Ghép trên máy cán tráng với trống quay
- Phối hợp hai máy cán tráng ba trục

c) Phủ, phết hỗn hợp cao su lên vải

Phủ cao su lên vải thực chất là ghép hai loại vật liệu khác nhau. Chất lượng dán ghép phụ thuộc chủ yếu vào độ bền bám dính giữa hai loại vật liệu này, độ dày tấm cao su và áp lực ép hai loại vật liệu với nhau. Ngoài ra phải đảm bảo độ đồng đều của lớp phủ cao su trên vải.

11.2. Ép đùn

Ép đùn là quá trình hình thành phôi bán thành phẩm với mặt cắt ngang xác định bằng cách ép hỗn hợp cao su nóng qua khuôn dạng lỗ có hình dạng tương ứng, còn gọi là đầu khuôn định hình hoặc đầu đùn.

Kỹ thuật ép đùn được thực hiện trên máy trục vít

Có ép liên tục và ép gián đoạn.

11.2.1. Cơ sở lý thuyết của quá trình ép đùn

Khi được đưa vào máy ép đùn trục vít, hỗn hợp cao su chịu tác động rất lớn của các lực cơ học và nhiệt độ. Theo chiều dài phần răng trục vít có thể chia thành ba vùng: vùng nạp liệu, vùng ép- dẻo hóa, và vùng đẩy.

11.2.2. Điều chỉnh và kiểm soát quá trình ép đùn

Để có thể kiểm soát được hiện tượng co ngót dẫn đến thay đổi kích thước và hình dạng sản phẩm, cần giảm tối đa thành phẩm biến dạng đàn hồi elastic (biến dạng mềm cao) trong hỗn hợp (với điều kiện vẫn đảm bảo đạt được các yêu cầu kỹ thuật của sản phẩm sau khi lưu hóa) và thực hiện theo các cách sau:

- Điều chỉnh đơn phối liệu của hỗn hợp cao su
- Điều chỉnh chế độ công nghệ

12.1. Hiểu biết chung về quá trình lưu hóa

Lưu hóa là quá trình cuối cùng trong giai đoạn chế tạo sản phẩm cao su

12.1.1. Sự phụ thuộc của tính chất cao su lưu hóa vào mức độ lưu hóa

Quá trình lưu hóa làm biến đổi một loạt các tính chất của cao su lưu hóa: mô đun, độ cứng, độ bền kéo, độ giãn dài, độ nảy, khả năng chịu nhiệt, chịu lạnh, trong dung môi, độ thấm thấu khí và chất lỏng, tính chất điện,...

Lưu hóa làm thay đổi mạnh các tính chất kỹ thuật của cao su như tổn hao cơ học, khả năng chịu biến dạng nhiều lần hoặc khả năng sinh nhiệt khi chịu tải trọng động.

12.1.2. Các giai đoạn của quá trình lưu hóa

- a) Giai đoạn cảm lưu
- b) Giai đoạn lưu hóa
- c) Giai đoạn tối lưu hóa
- d) Giai đoạn quá lưu

12.1.3. Lựa chọn chế độ lưu hóa

Phản ứng lưu hóa xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ cao, do đó việc lựa chọn chế độ lưu hóa, trước hết là lựa chọn chế độ phù hợp. Ngoài ra cần tính đến một số yếu tố khác như áp suất, môi trường lưu hóa... Để có sự lựa chọn đúng, cần nắm được các đặc tính nhiệt của cao su và hỗn hợp cao su.

a) Các đặc tính nhiệt của cao su và hỗn hợp cao su

Chủ yếu xác định tốc độ làm nóng vật liệu.

Khi đưa chất độn vào, các đặc tính nhiệt của cao su thay đổi phụ thuộc vào hàm lượng và bản chất độn, Chẳng hạn, độ dẫn nhiệt cao su tăng lên khi sử dụng chất độn là than kỹ thuật, nhất là loại than tạo cấu trúc chuỗi.

b) Các chế độ gia nhiệt

Để gia nhiệt cho hỗn hợp cao su trong suốt quá trình lưu hóa, thường sử dụng các chất tải nhiệt như hơi nước bão hòa, hơi nước quá nhiệt, không khí nóng. Trong một số trường hợp có thể sử dụng nước nóng hoặc hỗn hợp muối để lưu hóa sản phẩm cao su. Gia nhiệt trực tiếp bằng điện không được áp dụng phổ biến do khó duy trì độ ổn định nhiệt độ với độ dao động thấp.

c) Một số yếu tố khác

Trong việc lựa chọn chế độ lưu hóa, ngoài nhiệt độ cần tính đến môi trường lưu hóa

Các sản phẩm cao su có thể lưu hóa trong khuôn kim loại hoặc lưu hóa trực tiếp trong các chất tải nhiệt. Khi lưu hóa trong các chất tải nhiệt cần chú ý đến ảnh hưởng của các chất này đến tính chất cao su lưu hóa. Chẳng hạn khi lưu hóa trong không khí nóng, oxy có thể gây oxy hóa làm giảm một số tính chất cao su. Lưu hóa trong hơi nước bão hòa có thể làm ngưng tụ hơi nước trên bề mặt sản phẩm dẫn đến lưu hóa không đều. Vì vậy để chọn môi trường lưu hóa phù hợp cần tính đến đặc điểm sản phẩm, thành phần hỗn hợp cao su, loại thiết bị lưu hóa...

12.2. Các kỹ thuật lưu hóa chính

Trong công nghiệp cao su, hai kỹ thuật lưu hóa phổ biến nhất là lưu hóa tạo hình trong khuôn và lưu hóa trong lò lưu hóa. Một số kỹ thuật khác như lưu hóa trong không khí nóng,... chỉ có ứng dụng hạn chế. Trong một số trường hợp cần sản phẩm chất lượng cao, các kỹ thuật như lưu hóa bằng dòng điện cao tần hay tia phóng xạ có thể được áp dụng độc lập hay phối hợp với các kỹ thuật lưu hóa khác.

12.2.1. Lưu hóa tạo hình trong khuôn

a) Lưu hóa trong máy ép

Kỹ thuật lưu hóa tạo hình trong máy ép được sử dụng rộng rãi để chế tạo các sản phẩm cao su có hình dạng phức tạp với độ chính xác cao. Nhược điểm của kỹ thuật này là quá trình khá nặng nhọc; sản phẩm có nhiều via do đó cần thêm công đoạn hoàn thiện sau lưu hóa; lượng phế thải cao; mức độ lưu hóa không đồng đều trong sản phẩm có độ dày lớn.

b) Lưu hóa trong thiết bị lưu hóa riêng biệt

Để lưu hóa các sản phẩm như lốp xe các loại, bóng cao su, ủng và một số sản phẩm rỗng khác thường sử dụng kỹ thuật lưu hóa trong thiết bị lưu hóa riêng biệt. Thiết bị này gồm khuôn lưu hóa được gia nhiệt trực tiếp bằng hơi nước bão hòa thông qua các kênh dẫn hơi trong khuôn. Toàn bộ khuôn và phần gia nhiệt được liên kết thành một thiết bị thống nhất.

Trong công nghiệp sản xuất lốp xe hiện đại, thiết bị lưu hóa có tạo hình sơ bộ được sử dụng rộng rãi. Điểm khác biệt của thiết bị này là dùng một màng kín để tạo hình sơ bộ phối lốp xe trước khi đóng khuôn và lưu hóa. Trong quá trình lưu hóa, màng này sẽ đóng vai trò của cốt hơi.

12.2.2. Lưu hóa trong lò lưu hóa

Việc lưu hóa các sản phẩm cao su trong môi trường hơi nước hoặc không khí nóng thường được thực hiện trong các lò lưu hóa dưới một áp suất nhất định. Chất tải nhiệt thường được sử dụng nhất là hơi nước bão hòa do có tính kinh tế cao và an toàn. Ngoài ra sử dụng hơi nước bão hòa cho phép điều khiển quá trình dễ dàng.

Tùy thuộc vào loại sản phẩm, có thể có các phương pháp lưu hóa khác nhau trong lò lưu hóa.

- Lưu hóa trong hơi nước bão hòa
- Lưu hóa trong không khí nóng
- Lưu hóa trong môi trường hơi nước – không khí

12.2.3. Lưu hóa sản phẩm cao su bằng dòng điện cao tần

Ngoài khả năng lưu hóa trực tiếp sản phẩm, Trường điện cao tần có thể được sử dụng để sấy nóng bán thành phẩm hoặc làm nóng sơ bộ trước khi lưu hóa nhằm tạo ra nhiệt độ đồng đều trong phôi. Chẳng hạn trường điện cao tần (10 – 200 HMz) có thể dùng để sấy cao su tự nhiên hoặc cao su xốp, còn trường điện cao tần (300 – 300.000 HMz) dùng để làm nóng sơ bộ sản phẩm kích thước rất lớn trước khi lưu hóa.

13.1. Chuẩn bị hỗn hợp latex

Đơn phối liệu của hỗn hợp latex bao gồm hai nhóm chính: nhóm thứ nhất gồm những phụ gia đảm bảo cho latex có những tính chất công nghệ cần thiết (chất phân tán, chất tạo nhũ, chất làm đặc, chất galatin hóa...). Nhóm thứ hai gồm các chất độn và phụ gia cần thiết cho hỗn hợp cao su thông thường (chất lưu hóa, chất xúc tiến, chất độn,..) yêu cầu chung đối với tất cả các chất này là trong điều kiện làm việc của latex (chẳng hạn một khoảng pH nhất định) không có tác dụng làm đông tụ latex. Các hóa chất nhóm thứ hai được đưa vào latex ở dạng huyền phù. Chúng được phân tán vào nước với các nồng độ khác nhau, sau đó trộn với latex cho tới khi tạo hỗn hợp đồng nhất.

13.1.1. Nhóm các hóa chất đảm bảo tính công nghệ

- Chất phân tán
- Chất ổn định và chống đông tụ
- Chất làm đặc
- Các chất thấm ướt
- Các chất keo tụ (gelatin hóa)

13.1.2. Nhóm các chất tạo nên tính chất sử dụng của hỗn hợp cao su

Do sản phẩm cuối cùng của công nghệ latex vẫn là cao su lưu hóa nên nhóm các hóa chất thứ hai này có nhiệm vụ đảm bảo các tính chất sử dụng cần thiết cho sản phẩm, cũng tương tự trong đơn phối liệu hỗn hợp cao su thông thường.

- Chất lưu hóa
- Chất xúc tiến
- Chất trợ xúc tiến
- Chất độn
- Chất hóa dẻo
- Chất phòng lão.

13.2. Tạo hình sản phẩm

Một đặc điểm quan trọng trong công nghệ latex là đối tượng gia công (hỗn hợp latex) có độ nhớt rất thấp. Vì vậy công nghệ latex chỉ tạo ra được sản phẩm có độ dày nhỏ. Nếu độ dày lớn sẽ khó tránh khỏi sự chảy của latex dẫn đến sản phẩm có độ dày không đồng đều. Ngoài ra việc đuổi nước sau khi kết tụ cao su ra khỏi sản phẩm dày sẽ khó hơn. Để chế tạo sản phẩm dày cần sử dụng phương pháp tạo hình nhiều lớp.

13.2.1. Phương pháp nhúng

Quá trình nhúng bao gồm các công đoạn: khuôn có hình dạng sản phẩm được nhúng vào latex, sau đó lấy từ từ sao cho bề mặt khuôn được phủ đều một lớp latex mỏng. Tiếp đó khuôn phủ latex được sấy khô, rửa và lưu hóa.

- Có nhiều phương pháp nhúng, phụ thuộc vào cách phá vỡ cấu trúc của hệ keo.
- Nhúng thông thường
- Nhúng có kết tụ
- Nhúng sử dụng chất nhạy nhiệt
- Sử dụng latex cho phương pháp nhúng.

13.2.2. Phương pháp đổ khuôn

Đối với những sản phẩm có độ dày hoặc kích thước lớn, không thể chế tạo bằng phương pháp nhúng, người ta thường dùng phương pháp đổ khuôn. Phương pháp đổ khuôn được dùng rộng rãi để chế tạo cao su bột và một số sản phẩm dạng khối khác.

13.3. Xử lý hoàn thiện sản phẩm

Xử lý sản phẩm bao gồm nhiều công đoạn tùy thuộc vào lĩnh vực sử dụng của sản phẩm. Tuy nhiên có thể chia làm hai loại chính: xử lý trước lưu hóa và lưu hóa sản phẩm.

Xử lý trước lưu hóa có thể rất đơn giản, chẳng hạn với một số màng phủ từ latex chỉ cần sấy khô. Đối với các sản phẩm khác cần có thêm một số công đoạn: rửa loại bỏ nước và các chất không cao su, sấy..

Công đoạn lưu hóa chung cho các sản phẩm latex. Một đặc điểm đáng chú ý là sản phẩm từ latex có nhiệt độ lưu hóa tương đối thấp, là do các sản phẩm latex thường có kích thước nhỏ, do đó việc tạo ra độ kín cần thiết trong khuôn (tương tự khi lưu hóa sản phẩm cao su thông thường) đối với một số lượng lớn các khuôn cùng lúc là một vấn đề quá phức tạp.

Trong tình hình phát triển của nước ta hiện nay, việc nâng cao chất lượng đào tạo kỹ sư ngành cao su là yêu cầu bắt buộc. Trước thực tế khoa học và công nghệ cao su đã có những tiến bộ vượt bậc trong thời gian gần đây, chương trình về đào tạo vật liệu cao su tại trường Đại học Bách Khoa Hà Nội cũng được cập nhật và nâng cao đáng kể. Nhiều kiến thức mới về kỹ thuật cao su đã được đưa vào chương trình giảng dạy tại Đại học Bách Khoa Hà Nội, chẳng hạn như cao su blend hoặc các chất độn nano. Tuy nhiên hầu như chưa có giáo trình tiếng Việt nào đề cập tới các vấn đề này. Vì vậy việc biên soạn bộ giáo trình có tính đến sự phát triển của khoa học và công nghệ cao su cũng như thực tế giảng dạy tại trường Đại học Bách Khoa là rất cấp thiết .

Bộ sách giáo trình này được biên soạn dựa trên đề cương các môn học “ công nghệ cao su” và “Kỹ thuật vật liệu cao su”, nhằm đáp ứng nhu cầu đào tạo nâng cao năng lực tự học cho sinh viên hiểu rõ hơn cơ sở khoa học các quá trình gia công chế biến cao su. Cuốn sách này còn rất bổ ích cho các học viên cao học, nghiên cứu sinh, các cán bộ nghiên cứu khoa học công nghệ cao su, cũng như các bạn đọc khác quan tâm đến lĩnh vực khoa học này.

TTTT&TTS Trân trọng giới thiệu đến bạn đọc cuốn sách có tại phòng **419**

- Kí hiệu xếp giá: **TA 455 .B510C Q.1-2021**

- **000000331373**



ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
TRUNG TÂM TRUYỀN THÔNG VÀ TRI THỨC SỐ

HUST

TRÂN TRỌNG GIỚI THIỆU CÙNG BẠN ĐỌC

Người tạo lập: Cung Thị Bích Hà

2024



hust.edu.vn



fb.com/dhbkhn