

## BIẾN TÍNH CAO SU BUTADIEN ACRONITRIN BẰNG CACĐANOL - FOMANĐEHIT

Đỗ Trường Thiện, Ngô Duy Cường\* , Đặng Văn Luyến,  
Đỗ Quang Kháng, Nguyễn Văn Khôi  
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia.

### ĐẶT VẤN ĐỀ:

Đã có nhiều công trình nghiên cứu về sử dụng nhựa phenol fomandehit (PF) để gia công cho cao su trong đó có cao su butadien acronitrin (NBR) [1, 2, 3]. Nhựa cacđanol fomandehit (CF) tham gia vào thành phẩm cao su với cả 3 chức năng là: Thành phần tạo mạng, thành phần kết dính và tác nhân lưu hoá [4], [5]. Nhựa CF có công thức hoá học giống PF. Nhưng khác với phân tử nhựa PF, ở các phân tử nhựa CF còn có một nhánh R dài có chứa 1 ÷ 3 nối đôi. Với mạch R đó làm cho CF có thể tương hợp với các phân tử cao su. Ngoài ra, do còn có nối đôi ở nhánh R, nên có thể xảy ra phản ứng khâu mạch với các nguyên tử lưu huỳnh, tạo ra liên kết lưới trong vật liệu cao su. Với mục đích nghiên cứu các ảnh hưởng của nhựa CF tới các tính chất của cao su, chúng tôi hy vọng góp phần vào việc khai thác sử dụng dầu đào lộn hạt (CNSL) nguyên liệu đang rất có sẵn ở Việt Nam.

### 2. THỰC NGHIỆM:

- Cacđanol được tách từ dầu đào lộn hạt thô và sau đó được tổng hợp theo [6].
  - Cao su butadien acronitrin: sử dụng loại CKH-26 của Liên Xô cũ - có hàm lượng acronitrin: 26%.
  - Quá trình cắt mạch cơ học cao su được thực hiện trên máy cán 2 trục có tỷ tốc 25. Sau khi cắt mạch để ổn định 24 h, rồi tiếp tục hỗn luyện với các thành phần hoá ở loại máy cán trên.
  - Các mẫu cao su được lưu hoá  $t^{\circ} = 160^{\circ}$  trong đó 60' với áp suất 2,5 MPa và chiều dày 2 ÷ 2,5 mm. Sau đó được cắt tạo ra mẫu có kích thước theo tiêu chuẩn để xác định tính chất cơ lý và hoá theo tiêu chuẩn ASTM.
- Nghiên cứu cấu trúc pha bằng chụp ảnh hiển vi điện tử (SEM) trên máy Jeol 5300 và phân tích nhiệt DSC trên máy TA-50 (Nhật Bản).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN:

#### So sánh tác dụng gia cường của CF và PF ở dạng novolac với NBR

- Thành phần cơ bản cho cao su được thực hiện như sau: ZnO: 5, axit stearic 2,5, 2,5. Xúc tiến TMTD 0,5; xúc tiến M: 1,5; than đen - HAF N330: 40.
- Nhựa PF có  $t_{cm}^{\circ} = 82-85^{\circ}$  C; nhựa CF có  $t_{cm}^{\circ} = 75-80^{\circ}$  C. Tỷ lệ nhựa PF và CF là 9 so với NBR.
- Đóng rắn cho nhựa CF và PF dùng hexametilentetramin (HMTD) với tỷ lệ: HMTD = 9/1; PF/HMTD = 9/1.

\* Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội

- Kết quả một số tính chất cơ lý của cao su NBR được gia cường bằng CF và được thể hiện bằng bảng 1.

Bảng 1. Các tính chất cơ lý và hoá học của cao su NBR-CF và NBR-PF

	Độ cứng (shore A)	Cường lực kéo đứt (MPa)	Độ mài mòn ( $\text{cm}^3/1.61\text{km}$ )	Độ giãn dài (%)	Độ trương trong xăng sau 24 giờ
NBR-PF	82	33,2	0,41	620	5,6 ÷ 6,
NBR-CF	78	35,8	0,35	650	5,1 ÷ 5,

Kết quả so sánh cho thấy, ở cùng một tỷ lệ phần so với NBR ở mẫu có CF chỉ trị độ bền về kéo đứt và độ giãn dài cao hơn so với PF, còn độ cứng thì thấp hơn.

- Khảo sát về độ trương của NBR được gia cường với PF; CF và PVC-S trong hợp benzen/xăng = 3/1 (sau 24 giờ) cho kết quả ở bảng 2.

Bảng 2. Độ trương của cao su NBR-CF và HAF trong dung môi hữu cơ

Độ trương	NBR + PF	NBR + CF	NBR + PVC - S
Benzen/xăng 3/1	15 ÷ 18	32 ÷ 36	8 ÷ 10
Axeton	8 ÷ 10	12 ÷ 16	5 ÷ 8

- Rõ ràng CF đã có tác dụng tăng cường tính chất cơ học cho cao su NBR và đồng thời nó cũng làm giảm độ bền của cao su trong dung môi hữu cơ. Cao su là loại cao su phân cực việc đưa CF vào để gia cường cũng giống như đưa PF về chất. Tuy nhiên do nhựa CF còn có mạch nhánh R dài và có chứa nối đôi nên khả năng tương hợp với phân tử cao su tốt hơn so với nhựa PF không biến tính. Ngoài ra mạch nhánh R còn có nối đôi nên có thể có khả năng xảy ra phản ứng khâu mạch lưu huỳnh vào nối đôi của nhánh R làm tăng mật độ liên kết của vật liệu và điều này làm tăng một số độ bền cơ học.

- Kết quả chụp ảnh SEM cho thấy tác dụng của CF làm cho phân tán đồng đều hơn các tác nhân lưu hoá trong cao su so với PF (hình 1). Rõ ràng CF đã có tác dụng "thấm ướt" các tác nhân lưu hoá và làm cho nó có thể phân tán tốt hơn trong cao su.

### 3.2 Ảnh hưởng của CF dạng resolic tới khả năng biến tính cho NBR

- Để khảo sát ảnh hưởng của cấu tạo nhựa CF tới các tính chất của cao su NBR chúng tôi tổng hợp CF-resol có điểm gel hoá ở  $150^\circ$  trong 90 phút.

- Thành phần cơ bản cho cao su như ở mục 3-1, trong trường hợp này chỉ thêm tác nhân  $\text{SnCl}_2$  với lượng 0,2 phần.

- Kết quả về một số tính chất của vật liệu được đưa ở bảng 3.

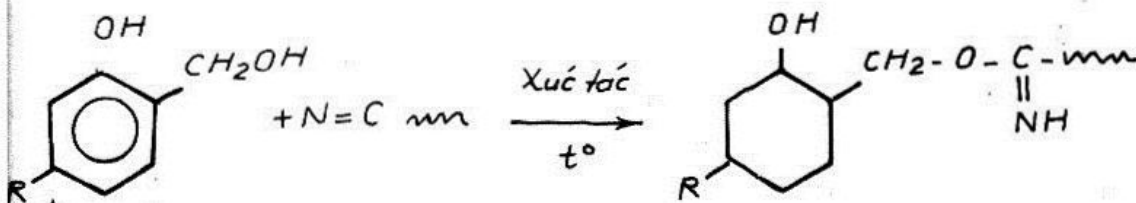
Bảng 3. Ảnh hưởng của resolic CF tới các tính chất của NBR.

S CF (resol)	2,5	0					
	0	5	10	15	20	25	30
Độ cứng (shore A)	70	22	35	40	48	52	68
Ứng suất kéo đứt (MPa)	31,5	4,2	8,7	15,1	18,0	21,2	20,5
Độ giãn dài (%)	680	250	458	420	412	345	280
Hàm lượng cao su tan trong axeton sau 24 giờ ngâm ở t° phòng (%)	0,8	26	22	20,1	18,7	16,3	15,2

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của CF dạng resol, cho thấy khi không có lưu huỳnh thì cao su NBR vẫn được lưu hoá. Tuy nhiên độ bền cơ học của vật liệu giảm đi nhiều so với khi dùng lưu huỳnh làm tác nhân khâu mạch. Rõ ràng khi hàm lượng resolic càng lớn, thì độ hoà tan của cao su sau lưu hoá giảm đi và độ bền cơ học có lên tuy không nhiều.

Điều đó chứng tỏ các phân tử cao su đã được khâu mạch để tạo ra liên kết lưới. Lượng phân tử lớn hơn có thể giải thích về phản ứng của CF resol với cao su như sau [3]:

Phản ứng của nhóm metylol của CF với nhóm chức nitrin - C  $\equiv$  N của cao su theo phản ứng:



Kích tác phản ứng này là HCl được tạo thành khi nhiệt phân muối clorua thiếc ở trình lưu hoá với môi trường ẩm có mặt trong quá trình gia công và lưu hoá cao su. Nhờ đó mà tạo thêm liên kết hoá học của CF với NBR và dẫn đến làm tăng mật độ liên kết lưới cho cao su.

Tuy nhiên, khi sử dụng CF resol, quá trình thực hiện khó khăn vì bị dính trục.

Thực tế, chúng tôi đã sử dụng kết hợp CF novolac và resol với cao su theo tỷ lệ CF/NBR = 50/50 để tạo lớp bám dính trung gian lên lõi thép khi sản xuất các loại cao su từ cao su NBR. Lớp vật liệu này vừa có độ bám dính tốt với kim loại, vừa có độ bám dính tốt với lớp cao su bên ngoài. Công nghệ thực hiện tương đối đơn giản, hành đồng thời trong quá trình thành hình và lưu hoá cao su.

#### 4. KẾT LUẬN

- Đã khảo sát tác dụng gia cường của nhựa CF và PF cho cao su NBR và tác dụng gia cường của nhựa CF cho cao su NBR tốt hơn so với nhựa PF. Tỷ lệ CF hợp lý ÷ 15 phần.

- Nhựa CF dạng resol ngoài tác dụng gia cường cho NBR còn có khả năng làm nhân lưu hoá cho cao su và có thể sử dụng hỗn hợp CF novolacresol trong các trường hợp tạo ra các lớp bám dính trung gian lên kim loại.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Fries, E. Esch und Th. Kempermann. *Kautschuk, Gummi und Kunststoff* (1979), pp. 860.
2. J. Nieberle, G. Paulus, H. Queins und H. Schöppl. *Kautschuk, Gummi und Kunststoffe*, 39 (1976), pp.108.
3. Б. А. Догалкин, А.А. Донцов, В. А. Шершнев. *Химия Эластомеров. М. Химия* (1981).ц. 340-345.
4. A. Giller. *Gummi Asbest Kunststoffe*, 24 (1971), pp. 405.
5. A. Giller. *Gummi Asbest Kunststoffe*, 29 (1976), pp. 766.
6. Đỗ Trường Thiện, Nguyễn Văn Khôi. *Tạp chí Hoá học*, T. 33, số 3 (1995). Tr - 56.

VNU. JOURNAL OF SCIENCES, Nat. Sci., t. XII, n°3, 1996

#### MODIFICATION BUTADIENEACRONOTRIL RUBBER BY CARDANOL FORMALDEHYDE

Do Truong Thien and Authors  
College of Natural Sciences - VNU

The influence of phenol and cardanol formaldehyde novolac resins (PF) and on the physical and mechanical properties of butadiene acrylonitrile rubber (NBR) pound has been studied. The presence of CF improves some properties of compound material more than that of PF. The compatibility of CF with NBR is better than of PF with NBR was observed by electron microscope.

The crosslinking of cardanol formaldehyde resolic resins with NBR has been studied the tensile strength is optimum by 25 part CF. For compound, the hardness enhances with an increase of cardanol formaldehyde resolic resins amount and a corresponding decrease of elongation were observed.

From studying results, we have found the composite materials to meet requirements of producing the good adhesion interlayer between metal and NBR.